

PUBLICATION DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

PREMIERE THESE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE
CATALYSEURS NICKEL-SILICE :
MODIFICATION DE TEXTURE,
EMPOISONNEMENT PAR VOIE CHIMIQUE**

DEUXIEME THESE

**POTENTIEL CHIMIQUE ET ACTIVITE DES
COMPOSES IONIQUES DANS
LES SOLVANTS ORGANIQUES**

Présentées à l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par

Jean-Pierre ALAIS

Ingénieur des Industries Chimiques

Licencié ès-Sciences

soutenues le 29 avril 1971
devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. M. NICLAUSE, Président

J. BASTICK, Examineur

X. DUVAL, Examineur

M^{me} D. DELAFOSSE, Invitée

PUBLICATION DE L'UNIVERSITE DE NANCY

PREMIERE THESE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE
CATALYSEURS NICKEL-SILICE :
MODIFICATION DE TEXTURE,
EMPOISONNEMENT PAR VOIE CHIMIQUE**

DEUXIEME THESE

**POTENTIEL CHIMIQUE ET ACTIVITE DES
COMPOSES IONIQUES DANS
LES SOLVANTS ORGANIQUES**

Présentées à l'Université de Nancy I
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par

Jean-Pierre ALAIS

Ingénieur des Industries Chimiques

Licencié ès-Sciences

soutenues le 29 avril 1971

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. **M. NICLAUSE**, Président

J. BASTICK, Examineur

X. DUVAL, Examineur

M^{me} **D. DELAFOSSE**, Invitée



A la mémoire du Professeur R. GIBERT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Monsieur le Professeur J. BASTICK

*Qu'il veuille agréer l'assurance de notre respectueux attachement
et de notre profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans
son Laboratoire et la confiance qu'il nous a témoignée.*

Notre reconnaissance va à Madame M. BASTICK, Professeur à la faculté des Sciences de Nancy, pour l'intérêt qu'elle a constamment porté à notre travail et pour l'aide précieuse dont elle nous a fait bénéficier aussi bien dans la discussion des méthodes expérimentales que dans la synthèse des résultats.

Nous remercions vivement Madame D. DELAFOSSE, Maître de recherche au C.N.R.S., pour nous avoir conseillé et encouragé dans un domaine de la physico-chimie auquel notre formation universitaire et notre habitude de systématique nous avaient peu habitué.

Nous prions Monsieur le Professeur M. NICLAUSE d'agréer nos remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre jury d'examen.

Nous adressons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur X. DUVAL qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Nous tenons à dire à tous nos camarades de Laboratoire combien nous avons été sensible à l'esprit d'amicale coopération qu'ils ont su créer. Nous remercions tout particulièrement Monsieur J. CHRISMENT pour les mesures magnétiques qu'il a effectuées à notre intention et Monsieur J.-P. RODRIGUEZ pour le soin avec lequel il a construit divers appareils de mesure électromagnétique.

Nous remercions également Monsieur J. LELAURAIN et Mademoiselle C. PASQUIER de l'aide qu'ils nous ont apportée dans la réalisation de cet exposé.

INTRODUCTION

Le vieillissement d'un catalyseur peut correspondre à deux phénomènes, l'un chimique, l'empoisonnement, l'autre physique, la modification de texture ou parfois de structure du solide.

Les catalyseurs métalliques d'hydrogénation tels que le nickel sont empoisonnés par des agents chimiques donneurs de doublet libre (sulfure d'hydrogène, ammoniac, oxygène à basse température...) ou par des corps susceptibles d'établir avec le métal des liaisons simples ou multiples (oxyde de carbone, oxygène à la température ordinaire...).

La régénération de catalyseurs empoisonnés est parfois possible. Un réactif catalytique peut en effet s'adsorber concurremment avec le poison et dans des conditions particulières, le déplacer totalement. Nous montrerons que l'hydrogène peut ainsi éliminer l'oxyde de carbone chimisorbé sur le nickel.

Lorsque l'empoisonnement n'est pas réversible, il est nécessaire pour régénérer le catalyseur, d'attaquer le poison par un réactif susceptible de saturer le doublet électronique libre ou d'une manière plus générale, de rompre les liaisons du poison avec le métal.

Le premier type de régénération peut être assimilé à un déplacement physique, le second à une réaction chimique de substitution.

L'oxygène est un agent capteur de doublets électroniques : Il est utilisé, en particulier, pour régénérer des catalyseurs empoisonnés par des composés sulfurés.

Toutefois, la température élevée nécessaire à cette oxydation et le dégagement de chaleur dû à la fixation d'oxygène sur le catalyseur provoquent l'intervention du second mode de vieillissement : la modification de texture du solide.

Ainsi, nous avons été conduits, à partir de la régénération d'un catalyseur empoisonné par l'oxygène à étudier les relations entre la texture du catalyseur et les traitements qu'il a subis.

Les phénomènes physiques qui accompagnent les modifications de texture du catalyseur, aussi bien lors de sa préparation que pendant son vieillissement sont une conséquence de sa grande dispersion.

Les milieux dispersés, en effet, présentent par rapport à la masse des constituants qui les composent une énergie superficielle importante. La forme sous laquelle ils se trouvent est donc thermodynamiquement instable, ce qui entraîne l'irréversibilité du vieillissement par modification de nature physique et constitue un obstacle à l'obtention par voie thermique d'un grand degré de dispersion.

La principale difficulté d'étude analytique des facteurs qui permettent d'accroître ou de stabiliser la dispersion provient de ce que ces milieux ne constituent pas une phase au sens thermodynamique du terme. Leurs propriétés, par conséquent, s'écartent sensiblement de celles du cristal parfait correspondant.

Dans les films ou catalyseurs métalliques sur support, la structure électronique de petites cristallites de métal diffère de celle du monocristal. La théorie des bandes qui justifie les propriétés électriques du métal n'est applicable qu'à un cristal contenant un nombre d'atomes N pratiquement infini. Cette théorie cesse d'être vérifiée pour des cristallites de dimensions inférieures à 100 Å. Il apparaît, en effet, que certains films métalliques très minces présentent des propriétés de semi-conducteur. De la même manière, les propriétés magnétiques de catalyseur au nickel sur support de silice, les distinguent du métal compact correspondant.

La réduction de l'oxyde de nickel et, d'une façon plus générale, la préparation des catalyseurs dépendent, en outre, des facteurs particuliers aux réactions en milieu solide dispersé.

Aussi, consacrons-nous la première partie de ce travail à l'étude de ces phénomènes qui présentent un intérêt tant théorique que pratique.

Dans une seconde partie, nous examinerons les effets de l'empoisonnement superficiel par l'oxyde de carbone.

PHENOMENES DE GERMINATION



PHENOMENES DE GERMINATION

I - GENERALITES

Les réactions en milieu dispersé

Ce type de réaction est très général dans la préparation d'un catalyseur. Il intervient lorsque, à partir d'une phase homogène, on obtient un milieu dispersé. La métallisation sous vide, par exemple, conduit d'une phase gazeuse à un film peu cristallisé, déposé sur support. De même, la précipitation conduit d'une phase liquide, homogène à un milieu partiellement cristallisé, dispersé dans la phase liquide.

La réaction de réduction d'un coprécipité d'hydroxyde de nickel et de silice est plus complexe que les précédentes puisqu'elle a lieu totalement en milieu hétérogène, le produit de départ étant lui-même très divisé.

Les réactions en phase solide du type :



présentent deux mécanismes principaux, l'un d'initiation de la réaction, l'autre de déplacement de l'interface réactionnelle.

Le plus simple est celui du déplacement de l'interface réactionnelle entre la phase du solide produit et la phase du solide initial. Ce mécanisme, dont la vitesse est limitée par des processus de diffusion de gaz ou de migration d'ions, obéit aux prévisions thermodynamiques faites à l'échelle macroscopique WAGNER (1,2), tenant compte des dimensions des mailles cristallines, de leur perméabilité aux gaz ou aux ions, etc..., a procédé à l'analyse rigoureuse des conditions de formation des oxydes métalliques. Il a pu mettre sous forme analytique simple les lois cinétiques auxquelles obéissent ces réactions.

L'initiation de la réaction relève par contre d'un mécanisme beaucoup plus complexe. Les forces de surface, négligeables pour des constituants de faible surface spécifique interviennent alors de manière prépondérante. La réaction de formation du solide 2 exige, pour se développer, qu'un élément de ce solide s'insère dans le réseau cristallin du corps 1. Ainsi, à l'instant

initial, l'affinité de cette réaction n'est pas celle que l'on calcule par un bilan global des valeurs thermodynamiques ; elle est également fonction de grandeurs qui font intervenir les forces de surface, dépendent de l'état de cristallinité du solide, de son degré de pureté de son histoire, et qu'il est, par conséquent, difficile d'évaluer.

Cette initiation de la réaction n'est pas autre chose que le phénomène de germination qui a été étudié par plusieurs auteurs à l'aide de la méthode des modèles. C'est ainsi que JACOBS et TOMPKINS (3) ont interprété leurs résultats expérimentaux en envisageant la germination à partir de sites pré-existants, de sites créés par branchement... DELMON (4), d'un point de vue plus spéculatif, a fait une synthèse mathématique très complète des différents cas de germination possibles. Cependant, s'il étudie un plus grand nombre de modèles, ses raisonnements basés sur des hypothèses mathématiques plus que sur une étude physique, sont analogues à ceux de ses prédécesseurs. Ils traduisent des résultats expérimentaux mais l'absence d'une analyse littérale et numérique à l'échelon atomique empêche de définir les limites d'application du phénomène et de prévoir des lois de germination compatibles avec des propriétés physiques mesurées à l'échelon macroscopique. Dans le cas général d'une cristallisation à l'état solide, DUNNING (5) montre d'ailleurs les difficultés d'une telle analyse.

Toutefois, ce problème de germination est comparable à celui de la formation d'une goutte de liquide à partir de sa vapeur sursaturée. Dans ce cas, la symétrie du système permet d'établir directement une relation liant l'enthalpie libre de formation d'une goutte de rayon r à la tension superficielle du liquide et à la pression P de la vapeur à la température T .

Il est intéressant de rappeler le principe de la démonstration de cette relation car elle met en évidence la nature des forces qui s'opposent à une transformation, globalement possible d'après les données thermodynamiques.

Dans une goutte de rayon r , le liquide se trouve à une pression supérieure à la pression extérieure P . En effet, les forces de tension superficielle sont équilibrées par une différence ΔP entre les pressions intérieure et extérieure (fig. 1).

L'enthalpie libre de formation d'une goutte de liquide de rayon r peut être calculée en imaginant deux processus fictifs conduisant du même état initial au même état final que le mécanisme véritable.

Le premier processus est le passage de la phase vapeur à la phase liquide homogène. Le second est le passage de la phase homogène au milieu dispersé par création, contre les forces de contraintes, d'une surface d'énergie spécifique γ .

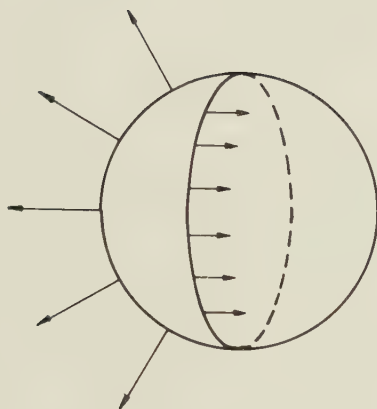


Figure 1

L'enthalpie libre de formation d'une goutte de rayon r s'écrit alors :

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = -\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{RT}{v_L} \log \frac{P}{P_S} + 4\pi r^2 \gamma$$

ΔG_V , enthalpie libre du premier processus, ΔG_S du second, P_s tension de vapeur du liquide à la température T .

La courbe représentant la variation de ΔG en fonction de r passe par un maximum pour la valeur :

$$r_c = \frac{2\gamma v_L}{RT \log \frac{P}{P_S}}$$

Toute goutte dont le rayon est inférieur à r_c aura tendance à se vaporiser, toute goutte de rayon plus grand que r_c aura tendance à condenser de la vapeur.

De la même manière, dans la réaction :



on peut définir un germe critique du solide 2 tel que toute particule de 2 de dimension supérieure à ce germe ait tendance à s'accroître. Il faut remarquer que le calcul analytique est ici impossible car les forces de tension superficielle d'un germe de solide ne sont pas directement mesurables. Ces forces varient en outre avec les faces cristallines du solide et les conditions topographiques.

Réduction de l'oxyde de nickel

D'après les valeurs thermodynamiques données par les tables de constantes, l'oxyde de nickel est réductible par l'hydrogène à toutes températures.

Le tableau 1, dressé à partir des tables du N.B.S. et du Bulletin 476 du Bureau of Mines, permet de calculer (tableau II) l'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre de la réaction :

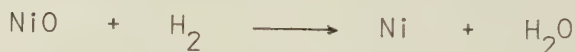


TABLEAU I

	ΔH°_{298} Kcal/mole	S°_{298} Cal/mole.d°	C Cal/mole.d°
Ni	0	7,2	$4,06 + 7,04 \cdot 10^{-3} T$
Ni O	- 58,4	9,22	$8,80 + 6,00 \cdot 10^{-3} T$
H ₂ (g)	0	31,211	$6,54 + 0,78 \cdot 10^{-3} T + 10^{-5} T^2$
H ₂ O (g) ...	- 57,7979	45,106	$7,12 + 2,56 \cdot 10^{-3} T + 0,08 \cdot 10^{-5} T^2$

TABLEAU II

T °K	ΔG Kcal/mole	log k
298	- 2,94	2,15
373	- 3,676	2,12
473	- 4,58	2,02
623	- 5,595	1,95

Contrairement à ce que ces valeurs laissent prévoir, de nombreuses expériences ont montré que la réduction de l'oxyde de nickel divisé n'est effective qu'à température élevée.

Une analyse bibliographique permet de dégager les points essentiels du phénomène de réduction :

1 — La germination est la réaction la plus lente et impose sa vitesse à l'ensemble du phénomène.

2 — La formation du « complexe activé » qu'est le germe de nickel est conditionnée par des facteurs de nature chimique (impureté de l'oxyde à réduire, présence de vapeur d'eau dans le gaz réducteur).

3 — Les forces de tension du réseau cristallin interviennent dans le processus de germination, leur influence sur la vitesse peut être mise qualitativement en évidence.

1 — Dès 1924, BENTON et EMMET (6) ont observé que la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène présente une première période d'incubation, suivie d'une deuxième, pendant laquelle la réaction va en s'accélégrant.

HOUGEN et ses collaborateurs (7) ont précisé ces deux étapes en distinguant la vitesse de germination, d'ordre 0,43 par rapport à l'hydrogène, de la vitesse de déplacement de l'interface nickel-oxyde de nickel, d'ordre pratiquement nul par rapport à l'hydrogène.

Plus récemment, DELMON (8) a montré que le temps d'induction correspondant à la formation de germes était long par rapport au temps de développement de ces germes et qu'il pouvait être annulé par introduction artificielle de traces de nickel fixées sur l'oxyde.

CHARCOSSET (9) par des études topocinétiques, en particulier par examen au microscope électronique, a observé que la réaction prenait naissance sur un nombre réduit de germes et se développait ensuite très rapidement à partir de ces derniers.

2 — La réaction de germination peut être modifiée dans un sens favorable ou défavorable par la présence d'impuretés dans l'oxyde.

PARRAVANO (10) a donné une explication théorique qui peut justifier ces deux phénomènes. Pour lui, la réaction se décompose en 3 étapes :

- a) adsorption de l'hydrogène sur l'oxyde de nickel,
- b) réaction entre l'oxyde et l'hydrogène absorbé produisant le métal et de l'eau adsorbée,
- c) désorption de l'eau.

La première étape est la plus lente et détermine la vitesse d'ensemble du processus. Cette adsorption peut être modifiée par les impuretés introduites dans le solide. En effet, l'oxyde de nickel est un semi-conducteur ; les impuretés, en créant des défauts de Frenkel ou de Schottky modifient la répartition électronique en surface et peuvent inhiber ou favoriser l'adsorption d'hydrogène.

Sans faire référence à une interprétation théorique, d'autres auteurs ont étudié expérimentalement le rôle des impuretés.

DELMON et VERHOEVEN (11) ont constaté que certains métaux (Pd et Pt), insérés dans le système cristallin de l'oxyde augmentent la vitesse de germination tandis que d'autres sont sans effet. CHARCOSSET (12) a montré que l'action du platine n'a lieu que si ce métal est lié à l'oxyde de nickel ; la seule juxtaposition du noir de platine ne facilite pas la réduction de l'oxyde. D'autres publications (13) permettent de classer les impuretés introduites dans l'oxyde d'après leur propriété d'activant (CuO) ou d'inhibiteur de cette réaction (Li_2O , Al_2O_3).

L'action inhibitrice de traces d'eau dans le gaz réducteur a été souvent notée (6,7,9). Ce résultat est explicable par l'hypothèse de PARRAVANO car BARRET (14) a montré que les vitesses concurrentielles d'adsorption d'hydrogène et d'eau pouvaient limiter la vitesse de réduction d'un oxyde métallique.

3 — L'état cristallin de l'oxyde de nickel (défauts de structure et tensions mécaniques) est un facteur important du processus de germination.

BENTON et EMMET (6) ont montré que le frittage de l'oxyde, obtenu par élévation de la température de préparation, rendait plus difficile sa réduction. La germination est donc facilitée par les discontinuités de la surface. Le même résultat a été noté plus récemment par DUFOUR (15) en ce qui concerne la réduction de l'oxyde de cobalt.

Par ailleurs, les tensions provoquées par la compression d'oxyde ou le broyage de monocristaux facilitent la réaction de germination. IIDA et SCHIMADA (16) ont observé qu'un monocristal broyé était plus réactif que le monocristal intact et plus réactif qu'un oxyde de surface spécifique plus grande mais n'ayant subi aucune contrainte mécanique. Ces auteurs ont remarqué que, d'une manière analogue, la compression d'un échantillon d'oxyde augmentait sa réactivité.

Les expérimentateurs que nous venons de citer se sont intéressés à la réaction proprement dite sans porter leur attention sur les relations entre les phénomènes étudiés et l'état superficiel du métal obtenu.

Pour pouvoir établir des lois de vitesse de germination et de propagation, ils ont utilisé des échantillons, homogènes, d'oxyde de nickel pur et bien cristallisé ne contenant des impuretés qu'à l'état de traces. Enfin, ils ont opéré à une température unique à laquelle les processus de germination et de propagation coexistent.

Intéressés par les propriétés catalytiques des métaux, nous avons étudié la réduction d'un oxyde de nickel sur silice obtenu à partir d'un coprécipité d'hydroxyde de nickel et de silice.

L'état de division extrême du solide implique, pour une réduction quasi-totale, une germination très importante. Le caractère inhibiteur de la silice à l'égard de la réduction rend cette germination difficile et la réaction très lente, même à une température élevée.

A 350 °C, pendant 24 heures, la réduction de cet oxyde par l'hydrogène n'est réalisée qu'à environ 80 ou 90 %. En contrepartie, la température élevée et le temps de réduction important provoquent, par frittage, la diminution de la surface du métal et de son hétérogénéité.

Nous avons essayé, par introduction artificielle de germes de nickel, à l'intérieur ou à la surface de l'oxyde, de réaliser la réduction à des températures plus basses auxquelles la vitesse de germination naturelle est nulle.

Les résultats ont été comparés à ceux que donne l'oxyde de nickel pur, traité dans des conditions analogues.

Nous avons montré également l'influence de la vitesse de germination sur la surface du produit obtenu.

II - PREPARATION DU CATALYSEUR - STABILITE

Le catalyseur que nous étudions est préparé d'après une méthode décrite par VAN EIJK VAN VOORTHUIJSEN et FRANZEN (17) et utilisé par d'autres auteurs, en particulier SELWOOD (18) (19).

Un litre de soude normale, contenant 0,25 mole de métasilicate de sodium est agité mécaniquement et porté à ébullition. Une solution de 0,5 mole de nitrate de nickel, versée progressivement dans ce mélange fait apparaître un coprécipité d'hydroxyde de nickel et de silice. Ce coprécipité est filtré, lavé plusieurs fois à chaud dans un bain agité d'eau distillée et séché à 110 °C pendant 24 h. Après séchage, il est broyé, tamisé et conservé dans un dessicateur en présence d'actigel.

Selon les proportions de nickel et de silice et suivant les conditions de lavage, le précipité peut contenir les corps suivants :

- hydroxyde de nickel
- antigorite $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$
- montmorillonite $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$
- gel de silice

Des traitements hydrothermiques appropriés sur des coprécipités possédant les proportions stoechiométriques nécessaires permettent d'obtenir l'antigorite ou la montmorillonite à peu près pures et bien cristallisées.

L'antigorite peut être un antécédent intéressant pour produire un catalyseur au nickel sur support de silice. MARTIN (20), en effet, par observation au microscope électronique, a montré que la décomposition de ce corps provoquait son exfoliation et conduisait à un métal très divisé, présentant essentiellement les faces (110) en surface. Ce catalyseur est tout à fait approprié à la réaction d'hydrogénation de l'éthylène car la chimisorption de ce gaz se produit préférentiellement sur les faces (110).

Toutefois, il est peu intéressant d'avoir des coprécipités comprenant des proportions importantes d'hydrosilicate. En effet, ces corps sont beaucoup plus stables que l'hydroxyde de nickel. La température de décomposition de l'antigorite est de 560 °C, celle de la montmorillonite de 930 °C. La réduction à 350 °C n'affecte pas les hydrosilicates et le nickel qu'ils contiennent est perdu en tant que catalyseur d'hydrogénation. On peut montrer (21) qu'un lavage important du coprécipité provoque l'hydrolyse de ces corps et les sépare en hydroxyde de nickel d'une part, gel de silice de l'autre.

Pour cette raison, les coprécipités que nous avons préparés ont été lavés plusieurs fois à l'eau distillée. La résistivité du dernier filtrat a été choisie comme valeur caractéristique, permettant de définir, dans des préparations différentes, des coprécipités de texture et de composition voisines. Des échantillons de ces catalyseurs, chauffés à 250 ou à 350 °C sous un courant de gaz inerte n'ont présenté dans un diagramme aux rayons X que les raies caractéristiques de l'oxyde de nickel. Les hydrosilicates étant mal cristallisés, l'absence de leurs raies dans les diagrammes des échantillons considérés constitue une preuve de leur faible pourcentage sinon de leur inexistance.

Stabilité du coprécipité

Le coprécipité d'hydroxyde de nickel et de silice évolue au cours du temps. Plusieurs échantillons, issus d'un même lot, selon qu'ils ont été réduits immédiatement après la préparation du coprécipité ou plusieurs semaines après ont présenté des caractéristiques différentes. L'échantillon est d'autant plus facilement réductible et la surface spécifique du nickel d'autant plus grande que la préparation est plus récente.

Echantillons réduits dans la semaine suivant la préparation :

$$S_{Ni} = 43,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

Echantillons réduits 5 à 7 semaines après la préparation :

$$S_{Ni} = 41,5 \text{ m}^2/\text{g}$$

Cette modification peut être due à une diminution de la vitesse de germination par suite d'une meilleure cristallisation de l'hydroxyde.

III - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA GERMINATION

Les publications citées plus haut mettent en évidence le phénomène de germination et montrent qu'une germination artificielle sur des oxydes sans support peut éviter la période d'incubation. Toutefois, leurs auteurs, soucieux d'établir des corrélations ont opéré à la même température qu'ils aient pratiqué ou non la germination artificielle. Cette température, relativement élevée est préjudiciable à la qualité du catalyseur puisque l'échauffement qu'elle provoque permet un frittage progressif, d'autant plus facile que le pourcentage de métal est plus grand. Nous avons essayé de vérifier si une germination artificielle permettait d'obtenir une réduction complète du catalyseur à une température plus basse, telle que la vitesse de germination naturelle soit nulle.

Les méthodes suivantes ont été utilisées pour mesurer le degré de réduction ou la surface métallique de l'échantillon :

- activité catalytique
- mesure de surface
- variation de masse de l'échantillon
- susceptibilité magnétique

1) Activité catalytique

A) Réduction du coprécipité

La réduction est effectuée par l'hydrogène U à 350°C pendant 24 heures.

L'appareil de réduction, représenté ci-dessous, comporte :

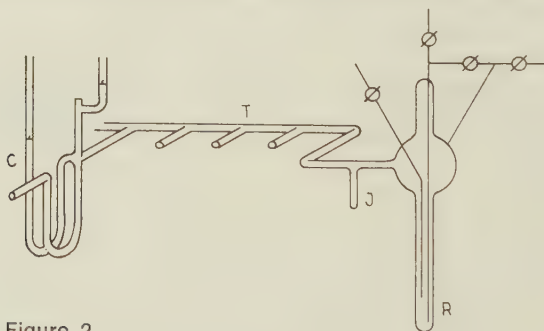


Figure 2

Appareillage de réduction du catalyseur.

- une partie R où s'effectue la réduction,
- une jauge J où, après réduction, sont mesurées les quantités de catalyseur correspondant à chaque cellule,

- un tube T auquel sont fixées, par un étranglement, les cellules à préparer,
- les cellules C (fig. 2).

Après réduction, l'ensemble de l'appareil est dégazé à 350 °C pendant 2 heures. La quantité importante de nickel réduit maintient alors la pression résiduelle d'hydrogène à 10–² mm. de mercure. Le catalyseur est réparti d'une manière égale dans les différentes cellules et celles-ci sont séparées sous vide du reste de l'appareil.

Cette réduction simultanée permet d'obtenir 6 cellules identiques. Cette identité se maintient car aucun vieillissement observable ne modifie les propriétés du catalyseur au cours du temps.

B) Dispositif expérimental

L'activité catalytique du nickel est caractérisée par la mesure de vitesse de la réaction d'hydrogénation du benzène.

L'appareil utilisé, représenté sur la figure 3 comporte successivement :

- un débitmètre à fuite mesurant le débit d'hydrogène,
- un piège à air liquide retenant les vapeurs de mercure éventuelles,
- un saturateur à benzène, placé dans un thermostat à 25 °C, assurant une pression partielle de ce gaz de 95 mm. de mercure,
- une cellule de réaction, placée dans un thermostat à température réglable,
- un ballon B relié directement à cette cellule,
- une station de vide.

La cellule à catalyse est un réacteur cylindrique, à régime continu en lit traversé.

Le réacteur comporte un verre fritté sur lequel le catalyseur est déposé en couche mince (1 à 2 mm d'épaisseur). Le courant gazeux traverse le catalyseur à débit constant après avoir acquis dans un préchauffeur la température du thermostat.

La réaction, exothermique, crée au sein de la couche de catalyseur une température supérieure à celle du thermostat. Pour connaître, de manière plus exacte, la température de réaction, nous avons introduit un thermocouple dont une soudure est placée, par l'intermédiaire d'un puits thermométrique, au sein du catalyseur et dont l'autre plonge dans le thermostat contenant la cellule. La différence de température est enregistrée sur un appareil potentiométrique. Nous verrons plus loin que cette méthode de

mesure ne donne pas la température de réaction sur les sites catalytiques où elle a lieu. L'erreur systématique qui est ainsi faite fausse toutes mesures absolues mais sa reproductibilité autorise les analyses comparatives de mesures.

Mise en place de la cellule. Pour éviter que le catalyseur soit au contact de l'air, la mise en place de la cellule est réalisée de la manière suivante :

Après un balayage de l'ensemble de l'appareil par le mélange réactionnel, le robinet I est fermé et une légère surpression d'hydrogène est établie dans toute la partie en amont de ce robinet.

Un marteau magnétique est placé sur chacune des pointes de verre de la cellule et celle-ci est soudée à la canalisation la reliant aux robinets 1 et 2.

L'air contenu dans la partie de canalisation comprise entre les robinets 1 et 2 et la pointe de verre 3 est pompé par ouverture du robinet 2 sur la station de vide.

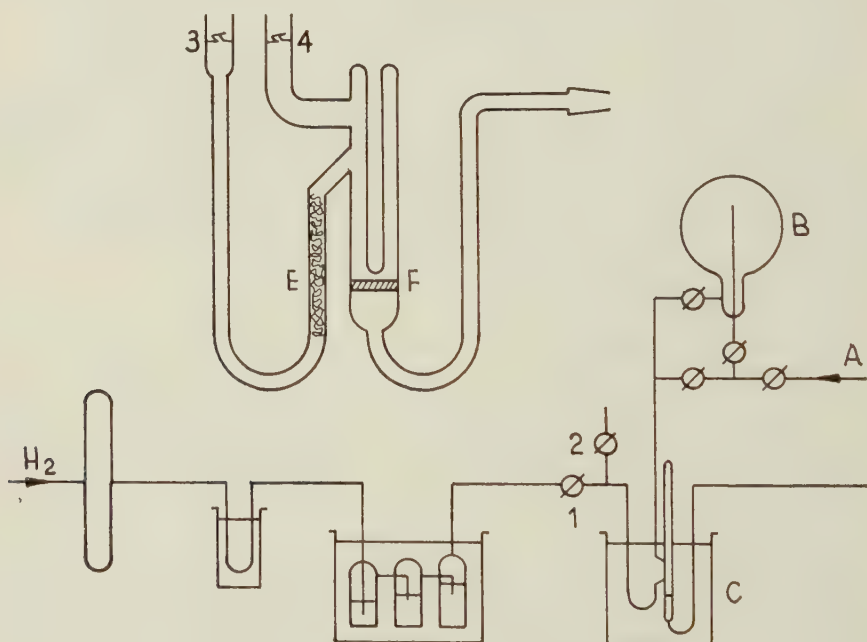


Figure 3
Appareillage de mesure d'activité catalytique.

Le vide étant fait, un scellement, destiné à isoler le robinet 2, sépare le reste de l'appareil de ce robinet.

Le mélange réactionnel est alors envoyé sur le catalyseur par ouvertures successives du robinet 1, de la pointe de verre 3 et de l'extrémité de la cellule.

Cette méthode, un peu compliquée, est rendue nécessaire par la dissolution de la graisse des robinets dans les vapeurs de benzène. Le robinet 1 est un robinet WESTOFF à joints de viton sur axe de téflon. Ses qualités de tenue au vide et sa passivité à l'égard du benzène sont excellentes. Il est toutefois d'une manipulation difficile et présente même bien ouvert un étranglement important. Compte tenu de ces restrictions, nous avons placé en 2 un robinet à graisse permettant une grande vitesse d'effusion des gaz. En contrepartie, nous devons isoler ce robinet immédiatement avant l'introduction du mélange réactionnel.

C) Principe de la mesure

A la sortie de la cellule, le benzène, partiellement converti en cyclohexane, est recueilli dans un tube plongé dans l'air liquide.

Le taux de conversion en cyclohexane est évalué par lecture à 20 °C de l'indice de réfraction du mélange benzène-cyclohexane.

Pour un avancement de réaction assez faible, le taux de conversion τ est proportionnel à la vitesse initiale de réaction

$$\tau = k v$$

(k est inversement proportionnel au débit de mélange gazeux)

La vitesse de réaction n'est caractéristique de l'activité du catalyseur que si certains paramètres sont définis de manière unique.

En conséquence, les conditions expérimentales suivantes ont été fixées de manière à ce que le taux de conversion soit lié à la constante de vitesse de réaction par une relation de proportionnalité :

- débit du mélange gazeux constant
- taux de conversion faible
- pressions partielles d'hydrogène et de benzène constantes

L'écart de température θ entre le catalyseur et le thermostat permet également de mesurer la vitesse.

θ est proportionnel à la chaleur dégagée par unité de temps. En admettant que l'enthalpie de réaction est constante dans les domaines de température considérés, θ est proportionnel au nombre de molécules transformées par unité de temps. La mesure de cette variable est donc équivalente à celle de τ .

Toutefois, la valeur de θ est extrêmement sensible à la configuration géométrique de la cellule. La restriction essentielle à l'usage systématique de sa mesure est la non identité de deux cellules différentes.

En contrepartie, θ est, dans un large domaine, indépendant du débit, par ailleurs, sa mesure est beaucoup plus sensible et beaucoup plus reproductible que celle de τ .

Nous avons défini l'activité du catalyseur par l'une ou l'autre de ces variables, parfois par les deux simultanément.

Immédiatement après l'introduction du mélange hydrogène-benzène, l'activité du catalyseur est très grande. Elle diminue rapidement d'environ 50 % par un vieillissement de forme exponentielle. Toutefois, après une quinzaine d'heures, le catalyseur cesse d'évoluer et les mesures de son activité donnent des résultats reproductibles pendant quelques jours. Les valeurs que nous avons notées correspondent, sauf spécification, à la période pendant laquelle l'activité du catalyseur est constante.

Lorsque la cellule travaille à basse température, le taux de conversion, après avoir atteint une valeur d'équilibre, subit une lente dérive et diminue de manière progressive. Cette dérive peut être annulée par augmentation de température. Il semble qu'à basse température, certains sites catalytiques sont progressivement bloqués par les produits de la réaction.

La variation, même très lente, de la température du thermostat contenant la cellule supprime l'état d'équilibre quasi-stationnaire qui existe au voisinage du catalyseur. Lorsque, à la suite de cette variation, la température est fixée à une nouvelle valeur, le système évolue d'une manière aléatoire et ne reprend le régime permanent correspondant qu'après une période de l'ordre de deux heures. Expérimentalement, ce phénomène interdit toute détermination rapide de l'activité du catalyseur. En particulier, il n'a pas été possible de vérifier si, au cours de l'évolution initiale du catalyseur, l'énergie d'activation de la réaction d'hydrogénation du benzène varie.

D) Action de faibles quantités d'oxygène

Le catalyseur est étudié avant l'introduction de l'oxygène. Les résultats, reproductibles pendant plusieurs jours, correspondent à des taux de conversion de 5,4 à 20 % pour une température variant de 35 à 55 °C. L'énergie d'activation est de 13 000 cal/mole.

On envoie de faibles quantités d'oxygène sur le catalyseur en cours de fonctionnement. L'ouverture des robinets 6 et 7 et la fermeture du robinet 5 substituent transitoirement le mélange oxygène-azote contenu dans le volume V au mélange réactionnel hydrogène-benzène (fig. 4).

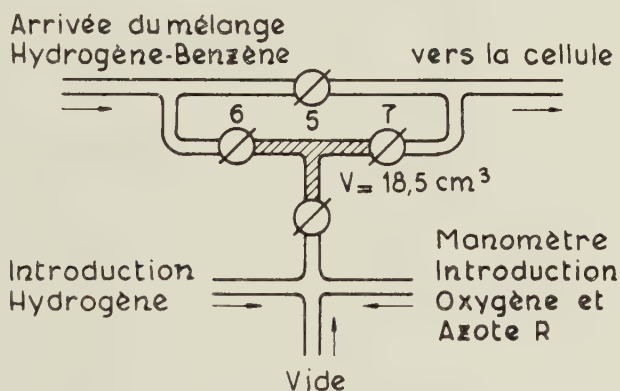


Figure 4

Volume V de mélange oxydant en dérivation sur la canalisation d'admission du mélange réactionnel.

Un premier essai de ce type est réalisé avec 18,5 cm³ d'oxygène sous une pression partielle de 25 mm. de mercure.

Cet empoisonnement, entre deux balayages continus par le mélange réactionnel, provoque successivement :

- une élévation de température au sein du catalyseur pendant le passage de l'oxygène ;
- Une diminution, après ce passage, de la valeur de l'écart θ ;
- Une augmentation progressive de θ jusqu'à la valeur qu'il avait avant empoisonnement.

La mesure des taux de conversion en fonction de la température donne alors les mêmes résultats qu'antérieurement.

Un nouvel empoisonnement, par $18,5 \text{ cm}^3$ d'oxygène sous 60 mm de mercure se traduit, de la même manière, par une forte élévation de température au sein du catalyseur, un fléchissement transitoire dans la valeur du taux de conversion et un retour à la valeur primitive.

Pensant que l'hydrogène, le benzène et le cyclohexane adsorbés empêchent l'oxygène d'accéder au catalyseur, nous effectuons sur d'autres cellules l'empoisonnement de la manière suivante :

- Balayage du catalyseur pendant plusieurs heures par de l'azote ;
- Empoisonnement par l'oxygène porté par l'azote ;
- Passage du mélange hydrogène-benzène plusieurs heures après.

Dans tous les cas, le taux de conversion reprend, après un fléchissement initial, les valeurs qu'il avait avant.

Ces résultats peuvent montrer que l'oxygène n'empoisonne pas irréversiblement un catalyseur au nickel. La méthode est, toutefois, critiquable car le balayage à l'azote, précédant immédiatement l'introduction d'oxygène, est réalisé à la température ordinaire. Certains expérimentateurs (21), travaillant sur des catalyseurs comparables aux nôtres, ont montré que dans ces conditions, une quantité d'hydrogène équivalente à une demi-monocouche reste irréversiblement fixée sur le catalyseur.

Pour vérifier si la protection du catalyseur est due à cet hydrogène, nous l'empoisonnons plus complètement après l'avoir débarrassé à 350°C de tous les corps adsorbés.

Comme précédemment, une mince couche de catalyseur (1mm. d'épaisseur) est, après réduction à 350°C , disposée sous vide dans une cellule à catalyse. Celle-ci est mise en place, le catalyseur est vieilli plusieurs jours par le mélange réactionnel, puis son activité est étudiée entre 55 et 70°C . Les grandeurs utilisées pour mesurer cette activité sont, le taux de conversion du benzène τ et l'écart de température θ entre le catalyseur et le thermostat.

Pour la température de 70°C du thermostat et un débit déterminé de mélange réactionnel, les valeurs τ_0 , taux de conversion et θ_0 , écart de température sont notées comme références.

Après cette mesure, un courant d'argon U à 350°C débarrasse le catalyseur des différents corps adsorbés (benzène, cyclohexane, hydrogène). La température du thermostat est alors fixée à 50°C et un mélange de 2 litres d'argon U et d'oxygène balaye très lentement le catalyseur. La pression partielle d'oxygène dans le mélange est de 40 mm, de mercure, le débit gazeux global de 1 l/h environ.

Une mesure de l'activité du catalyseur, à la suite de cette oxydation, montre que le taux de conversion τ et l'écart de température θ sont pratiquement nuls lorsque la température du thermostat est égale à 70 °C. Le catalyseur est totalement empoisonné ; nous verrons qu'il en est de même dans des conditions expérimentales identiques, avec de l'oxyde de carbone. On peut penser qu'une couche d'oxygène adsorbé recouvre le catalyseur et, par conséquent, empêche la réaction d'hydrogénation du benzène d'avoir lieu à la surface. Une comparaison entre les empoisonnements par l'oxyde de carbone et par l'oxygène montre que, dans ce dernier cas, il s'agit d'une réaction dans la masse du catalyseur et non d'une réaction de surface. En effet, au cours de ces deux empoisonnements, nous avons enregistré l'écart de température θ entre le catalyseur et le thermostat. En admettant que le dégagement de chaleur, dû à l'empoisonnement, est proportionnel à l'écart θ et au temps pendant lequel il a lieu, nous constatons que l'oxydation produit une quantité de chaleur 50 à 60 fois supérieure à celle que produit l'adsorption d'oxyde de carbone. La différence des chaleurs d'adsorption (35 à 42 Kcal/mole pour CO, 55,4 à 150 Kcal/mole pour O₂) 22,23, 24,25) n'est pas suffisante pour expliquer ce rapport. La majeure partie de la chaleur dégagée au cours de l'empoisonnement par l'oxygène provient d'une oxydation. Il est vraisemblable cependant que l'oxygène est d'abord adsorbé et que l'oxydation a lieu à partir de cette phase adsorbée. La disparition totale de l'activité catalytique ne peut s'expliquer en effet que par la présence d'une couche d'oxyde occupant toute la surface. D'autre part, le processus d'oxydation nécessite une énergie d'activation plus grande que l'adsorption d'oxygène.

La régénération de ce catalyseur est possible en 24 h avec un balayage à 50 °C soit par l'hydrogène seul soit par le mélange hydrogène-benzène. Les mesures du taux de conversion à 70 °C et de l'écart de température donnent les valeurs τ_0 et θ_0 obtenues avant oxydation.

L'oxyde superficiel, recouvrant un catalyseur au nickel, peut donc être réduit par l'hydrogène à très basse température en restituant un ensemble de cristallites, identique à celui qui existait avant oxydation.

Ces résultats, montrant la facilité avec laquelle la réduction de l'oxyde de nickel peut se développer à partir de germes de métal, nous ont conduit à étudier des catalyseurs ayant subi une oxydation plus complète.

E) Nickel fortement oxydé

Les catalyseurs étudiés proviennent d'un même lot de coprécipité, réduit à 350 °C par l'hydrogène U. Après la réduction, des quantités égales ont été disposées dans chaque cellule.

Le catalyseur n° 1 est pris comme référence ; son activité est mesurée sans qu'il ait subi d'oxydation. Les catalyseurs n° 2 et n° 3 sont oxydés de manière ménagée puis réduits, respectivement à 115 °C par le mélange réactionnel hydrogène-benzène et à 150 °C par l'hydrogène seul. Ces deux températures correspondent grossièrement à la même température de réduction car le taux de conversion à 115 °C est de 100 %, ce qui crée une différence de températures d'une trentaine de degrés entre le catalyseur et le thermostat.

Les droites d'équation $\text{Log } \tau = f(1/T)$, relatives aux trois catalyseurs sont représentées sur la figure 5.

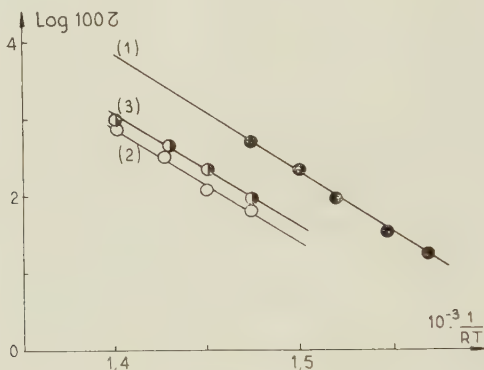


Figure 5

Activité catalytique avant oxydation (1), après oxydation et régénération par le mélange hydrogène benzène (2), par l'hydrogène seul (3).

Ces résultats montrent que l'énergie d'activation de la réaction d'hydrogénation du benzène est conservée après l'opération oxydation-réduction mais que la surface de la partie active du catalyseur n'est pas totalement retrouvée.

La diminution de cette surface est en partie imputable à un frittage du catalyseur au cours de l'oxydation, elle est également imputable au caractère incomplet de la réduction.

La comparaison des courbes 2 et 3 montre que, toutes choses égales par ailleurs, le mode de réduction intervient dans la propagation de la réaction à partir de germes.

Le retour à l'énergie d'activation initiale permet, en effet, de calculer le rapport de la surface régénérée à la surface totale.

Considérons l'équation : $\tau = kv = KA \exp (-E/RT)$

le facteur préexponentiel peut être rapporté à l'unité de surface :

$$A = A_0 S$$

KEMBALL (26), par un calcul thermodynamique destiné à expliquer l'effet de compensation, a montré que le facteur préexponentiel est lié à l'énergie d'activation par une loi du type :

$$\text{Log } A_0 = a E + b$$

On peut admettre que la conservation de l'énergie d'activation entraîne celle du facteur préexponentiel, rapporté à l'unité de surface. On peut donc déduire, à une température quelconque, le rapport entre la surface active du catalyseur oxydé puis régénéré et celle du catalyseur de référence non oxydé.

En appelant, S_2 et S_3 , les surfaces des catalyseurs régénérés respectivement par le mélange réactionnel hydrogène-benzène et par l'hydrogène seul, S_1 , la surface du catalyseur de référence, nous trouvons :

$$\frac{S_2}{S_1} = 0,4 \qquad \frac{S_3}{S_1} = 0,5$$

La différence entre ces résultats est trop importante pour pouvoir être expliquée par des erreurs expérimentales soit sur la quantité de catalyseur introduit dans chaque cellule, soit sur une différence d'oxydation. Le

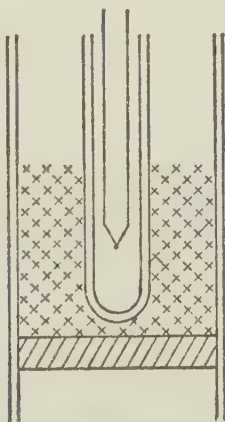


Figure 6

Déplacement d'une sonde thermométrique à travers un lit épais de catalyseur.

caractère incomplet de la réduction par le mélange réactionnel hydrogène-benzène est imputable à la variation de la composition de ce mélange avec la co'te du catalyseur dans la cellule. Nous avons vérifié, en déplaçant la sonde thermométrique le long d'une couche épaisse de catalyseur oxydé, que seules étaient bien réduites les couches atteintes par le mélange hydrogène-benzène. Les autres, réduites par le mélange hydrogène-cyclohexane étaient régénérées de manière incomplète.

Cette dernière expérience montre que pour un même degré de germination, l'importance de la réduction dépend de la composition du gaz réducteur. On trouve là un excellent parallèle avec la condensation des gouttes de liquide à partir de la vapeur sursaturante. Le pouvoir réducteur d'un gaz définit un germe critique de même que la pression de vapeur sursaturante définit, par l'équation de Gibbs-Thomson, le rayon de la goutte avec laquelle elle est en équilibre.

2) Mesures de surfaces

Lors de l'étude d'un catalyseur sur support, il est intéressant de connaître sa surface totale et la surface de sa partie active.

A) Principe de la mesure

Si la surface totale peut être obtenue facilement par la méthode B.E.T., la mesure de surface de la partie active fait généralement appel à des chimisorptions sélectives.

En ce qui concerne le nickel, la chimisorption la plus anciennement utilisée est celle de l'hydrogène (27).

Du point de vue expérimental, cette méthode présente différents inconvénients.

— Le métal, obtenu par réduction, doit subir une deshydrogénation sous vide complète. Ce dégazage, dont il est indispensable qu'il soit fait à température élevée pendant plusieurs heures, produit un frittage du catalyseur et diminue artificiellement la surface que l'on veut mesurer.

— L'hydrogène se chimisorbe de manière dissociative et ne sature la surface du métal que pour une pression voisine de la pression atmosphérique. Les méthodes volumétrique ou gravimétrique sont donc relativement imprécises.

— Des phénomènes parasites tels que la diffusion de l'hydrogène dans le métal et la fixation sur des sites inaccessibles aux molécules de dimension plus grande font apparaître une surface supérieure à celle qui est effectivement utilisable en catalyse.

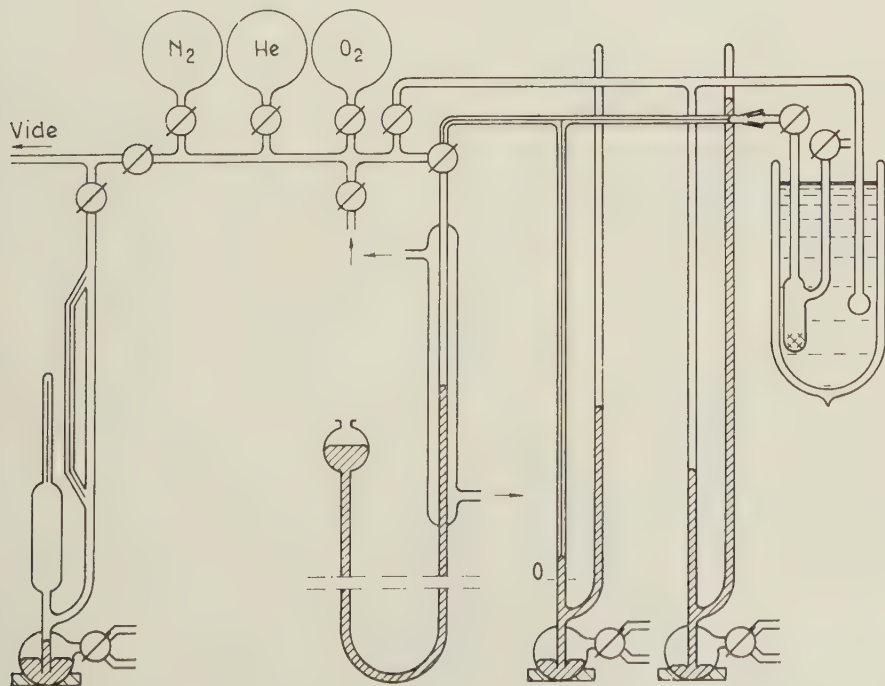
La chimisorption de l'oxyde de carbone, également utilisée (28) présente l'inconvénient majeur de conduire, pour des taux de recouvrement élevés, à la formation de nickel carbonyle et de donner en conséquence des résultats peu reproductibles.

La chimisorption de l'oxygène, à la température de la carboglace, présente par contre les caractéristiques suivantes :

- Une molécule d'oxygène se fixe sur un site de nickel ;
- La monocouche est atteinte pour une pression d'oxygène de l'ordre de 1 mm. de mercure et l'oxygène ne se fixe plus au-delà de cette pression ;
- La vitesse d'oxydation du métal est négligeable tant que la pression d'oxygène reste inférieure à 10 centimètres de mercure ;
- Avec du nickel sans support, les résultats donnés par la chimisorption de l'oxygène sont parfaitement concordants avec ceux donnés par la méthode B.E.T. (29).

B) Catalyseurs fortement oxydés

Les expériences de physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide et de chimisorption de l'oxygène à la température de la carboglace ont été réalisées par la méthode volumétrique classique grâce à l'appareil représenté sur la figure 7.



a) *Surface B.E.T.*

Deux échantillons, issus d'un même lot de coprécipité, ont subi les traitements suivants :

1. Transformation de l'hydroxyde de nickel en oxyde par chauffage à 350 °C pendant 24 heures sous un courant d'argon U.
Dégazage sous vide à cette température pendant 2 heures.
Mesure de surface.
2. Réduction d'un nouvel échantillon de coprécipité par un courant d'hydrogène U à 350 °C pendant 24 heures.
Deshydrogénation et deshydratation sous vide à cette température pendant 2 heures.
Mesure de surface.
3. Dégazage de l'échantillon précédent à la température de l'azote liquide puis à la température ordinaire.
Oxydation lente par l'air et l'oxygène.
Remise sous vide à la température ordinaire.
Mesure de surface.
4. Réduction du même échantillon par un courant d'hydrogène U à 150 °C pendant 24 heures.
Deshydrogénation et deshydratation à cette température puis à 350 °C.
Mesure de surface.

Les isothermes sont tracées jusqu'à une pression relative P/P_s de l'ordre de 0,3.

Les transformées B.E.T. sont sensiblement des droites passant par l'origine.

Ces courbes sont représentées sur les figures 8 et 9.

Numériquement, les résultats suivants, rapportés au gramme de catalyseur sous forme de silice et de nickel réduit, ont été notés :

Oxyde de nickel

$$S_1 = 350 \text{ m}^2/\text{g}.$$

Nickel réduit

$$S_2 = 305 \text{ m}^2/\text{g}.$$

Nickel réduit et partiellement oxydé

$$S_3 = 275 \text{ m}^2/\text{g}.$$

Nickel partiellement oxydé, régénéré à 150 °C

$$S_4 = 275 \text{ m}^2/\text{g}.$$

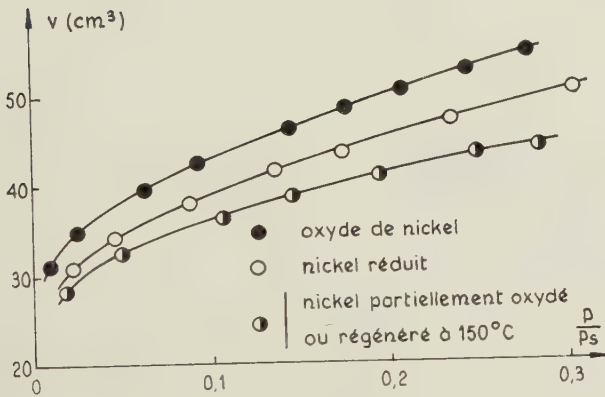


Figure 8

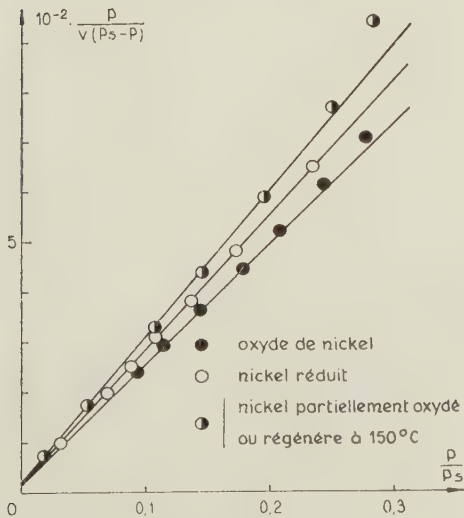


Figure 9

b) *Surface active*

Les mesures sont faites, par chimisorption d'oxygène sur des échantillons ayant subi les mêmes traitements que ceux qui ont conduit à S_2 et S_4 .

Le nickel réduit a une surface active :

$$S_2 \text{ Ni} = 34 \text{ m}^2/\text{g}.$$

Le nickel régénéré a une surface comprise, suivant l'irréversibilité de l'oxydation, entre les deux valeurs extrêmes :

$$S_4 \text{ Ni} = 15 \text{ à } 20 \text{ m}^2/\text{g}.$$

c) *Conclusion*

L'échantillon n° 1 peut être considéré comme l'antécédent immédiat du catalyseur constitué de nickel réduit et de silice. En admettant que la surface du support ne dépend que de la température et du temps de traitement, la surface de l'oxyde de nickel peut être estimée à environ $80 \text{ m}^2/\text{g}$. La réduction à 350°C de l'oxyde de nickel s'accompagne donc d'une cristallisation du métal et de la diminution correspondante de sa surface.

Les diagrammes de rayons X permettent également de noter que la cristallisation du métal est supérieure à celle de l'oxyde (Fig. 10). Toutefois, le caractère incomplet de la réduction de l'oxyde de nickel et la superposition partielle des raies principales de l'oxyde et du métal interdisent toute mesure comparative du degré de cristallisation de ces deux corps.

L'oxydation lente provoque le frittage du catalyseur, aussi bien dans la partie support que dans la partie active.

La température de régénération à 150°C est suffisamment basse pour ne pas affecter la texture du catalyseur par un frittage supplémentaire.

C) *Influence de l'eau d'hydratation et de constitution du coprécipité*

De nombreux auteurs (6,7,9), ont remarqué que des traces d'eau, dans le gaz réducteur, si elles n'affectaient pas la vitesse de propagation de la réduction, augmentaient considérablement le temps d'incubation en réduisant la vitesse de germination.

De la même manière, l'eau présente dans le coprécipité doit inhiber la réduction.

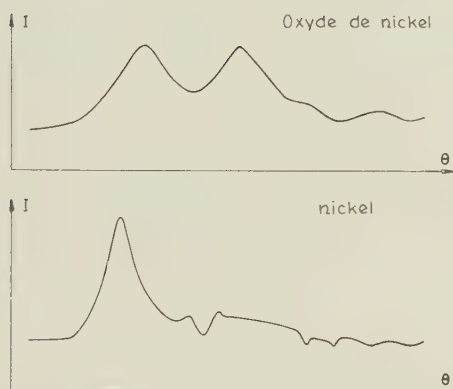


Figure 10
Diagramme de diffraction des rayons X.

Pour vérifier si ce phénomène est en relation avec les dimensions de cristallites, nous réduisons pendant 12 heures un échantillon de coprécipité par un courant d'hydrogène à 350 °C après l'avoir séché 12 heures à 250 °C par ce même gaz.

Après réduction, cet échantillon est deshydrogéné et deshydraté sous vide à 350 °C pendant 2 heures.

La mesure de sa surface active donne le résultat :

$$S_{Ni} = 40 \text{ m}^2/\text{g}.$$

La surface de nickel d'un échantillon, issu du même lot de coprécipité mais réduit directement à 350 °C est de 34 m²/g. Cette augmentation de 17 % montre que la grosseur des cristallites de métal est liée au rapport de la vitesse de germination à la vitesse de propagation de la réaction de réduction.

D) Germination artificielle par l'acide formique

Les résultats précédents montrent qu'à la suite d'une réduction à basse température, la structure du catalyseur nickel sur silice reste très voisine de celle de l'oxyde de départ.

Il semble donc intéressant de réaliser une germination artificielle permettant de réduire l'oxyde à une température à laquelle le frittage du métal est peu important mais la vitesse de germination naturelle nulle.

Divers essais sont réalisés dans ce sens.

Le coprécipité est soumis au passage d'un courant d'hydrogène saturé d'acide formique. Une partie de l'oxyde est ainsi transformé en formiate de nickel. Celui-ci, décomposé à 280 °C, libère des germes de nickel à partir desquels la réaction pouvait se développer à une température plus basse.

Les paramètres expérimentaux principaux que nous avons fait varier au cours d'essais successifs ont été les suivants :

— Pression partielle d'acide formique : le courant d'hydrogène est saturé d'acide formique à 0 °C (tension de vapeur de l'acide égale à 8 mm. de mercure) ou à 22 °C (37 mm.).

— Température d'attaque du nickel par l'acide formique : cette température est fixée à 100 ou 150 °C ou modifiée de manière continue dans des intervalles compris entre 50 et 200 °C.

— Temps de passage du mélange gazeux : en général de 4 à 6 H. pour un essai de 18 heures.

— Nature du solide attaqué par l'acide formique : l'hydroxyde de nickel se décompose en oxyde et en eau à la température de 240 °C. L'acide formique a été envoyé à une température très inférieure à 240 °C sur le coprécipité d'hydroxyde de nickel et de silice ou sur un coprécipité préalablement porté à 250 °C et constitué ainsi d'oxyde de nickel et de silice.

— Forme de la cellule : dans la cellule (1), le mélange passe au-dessus du catalyseur et ne l'atteint que par diffusion. Dans la cellule (2), à lit traversé, le mélange atteint par convection forcée toutes les particules solides. Dans cette deuxième cellule nous avons maintenu un débit suffisant pour que le mélange gazeux sortant présente un caractère acide.

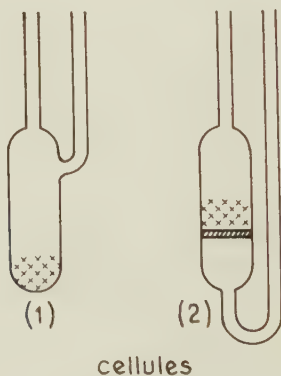


Figure 11

Dans tous les cas, la surface de nickel obtenue par réduction à 150 ou 250 °C a été inférieure à celle obtenue en réduisant directement le coprécipité à 350 °C.

La cellule (2), en particulier, n'a pas donné lieu à une réduction plus complète que la cellule (1).

Il semble donc que l'acide formique soit décomposé sur le coprécipité, d'une part par la silice (30) suivant la réaction :



d'autre part par l'hydroxyde ou l'oxyde de nickel suivant un mécanisme analogue à celui qui se produit sur le métal. FAHRENFORT, VAN REYEN et SACHTLER (31) ont observé dans ce dernier cas que le formiate de nickel était un intermédiaire dans la décomposition de l'acide formique :



Il semble ici qu'une monocouche de formiate ait protégé l'hydroxyde ou l'oxyde intérieur en décomposant l'acide venant à son contact.

La décomposition du formiate à 280 °C n'a produit qu'une faible quantité de nickel et les germes constitués par celui-ci se sont révélés insuffisants pour amorcer une réduction totale à basse température.

E) Stabilité du nickel réduit, *Chimisorption simultanée de l'oxygène et de l'hydrogène*

L'hydrogène, chimisorbé sur le nickel pendant la réduction est lié très fortement au métal ; il ne peut être totalement séparé de celui-ci que par un pompage prolongé à une température au moins égale à 350 °C.

La désorption de l'hydrogène à cette température peut, en modifiant l'énergie spécifique de sa surface, contribuer au frittage du catalyseur.

La tension superficielle ou énergie spécifique de surface γ_0 du catalyseur propre est supérieure à γ tension superficielle du même catalyseur recouvert d'hydrogène. En effet, en faisant les hypothèses de Langmuir pour l'hydrogène irréversiblement chimisorbé à basse température, on peut montrer que la désorption de cet hydrogène crée une augmentation de tension superficielle :

$$\gamma_0 - \gamma = k T \Gamma_0 \log \frac{\Gamma_0}{\Gamma_0 - \Gamma}$$

Γ_0 nombre de sites de chimisorption par unité de surface.

Γ nombre de sites par unité de surface occupés par de l'hydrogène.

Cette expression implique que γ_0 est supérieur à γ donc que la surface du catalyseur propre, douée d'une énergie spécifique importante, a tendance à se réduire plus que celle du catalyseur partiellement ou totalement recouvert d'hydrogène.

Pour vérifier ce phénomène, nous deshydrogénons sous vide, à des températures et pendant des temps différents, des échantillons de catalyseur réduit.

Les résultats de la chimisorption d'oxygène sont consignés dans le tableau suivant dans lequel T et t représentent respectivement la température et le temps de deshydrogénation sous vide, v le volume T.P.N. d'oxygène adsorbé par gramme de catalyseurs, S la surface correspondante.

T	t	v (cm ³)	S (m ² /g)
350 °C	25 mm.	27,8	41,5
250 °C	3 h.	24,4	36,4
350 °C	8 h 30	24,3	36,2
20 °C	3 h.	27,8	41,5

Ces résultats montrent que, aux erreurs d'expérience près, la quantité d'oxygène adsorbé est indépendante du temps de pompage dès que celui-ci est supérieur à 3 heures, de la quantité d'hydrogène adsorbé lorsque celui-ci est très partiellement éliminé à haute température ou reste irréversiblement fixé à basse température.

Une dernière mesure a montré que la chimisorption d'oxygène ne dépendait que du degré de frittage du catalyseur et restait indépendante de la quantité d'hydrogène irréversiblement fixé à basse température.

Un échantillon de catalyseur, après avoir été réduit à 350 °C a été soumis au traitement suivant :

- Deshydrogénation sous vide à cette température pendant 3 heures ;
- Retour à la température ordinaire ;
- Admission progressive d'une pression d'hydrogène voisine de une atmosphère ;
- Deshydrogénation sous vide à la température ordinaire pendant 3 heures.

Ce catalyseur a été ainsi fritté par le premier pompage et a conservé l'équivalent d'une demi-monocouche d'hydrogène à la suite du second.

La mesure de chimisorption d'oxygène a donné les résultats :

v (cm ³)	S (m ² /g)
23,9	35,7

L'ensemble de ces résultats montre que le pompage à 350 °C pendant plusieurs heures diminue par frittage de 12 %, la partie active d'un catalyseur au nickel sur support de silice.

D'autre part, à la température de -78 °C, une molécule d'oxygène se chimisorbe sur un site de nickel possédant déjà un atome d'hydrogène.

Remarques :

Ces expériences ne permettent pas de déterminer la nature des liaisons oxygène, hydrogène, nickel à -78 °C mais elles excluent un certain nombre d'hypothèses.

GERMAIN et BEAUFILS (32) ont montré que l'introduction d'oxygène sur un catalyseur platine-alumine saturé d'hydrogène conduit à la réaction :

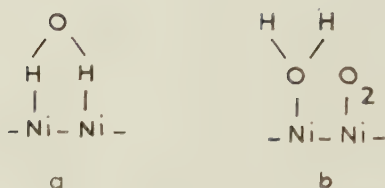


L'eau produite migre sur le support et l'oxygène se chimisorbe alors sur le platine.

Ici, en désignant par Q_0 la quantité d'oxygène fixée sur le catalyseur propre et par Q cette quantité lorsque le catalyseur est recouvert d'hydrogène avec un taux de recouvrement cette hypothèse conduit à :

$$Q = Q_0 (1 + 0,25 \alpha)$$

La proportion de nickel dans le catalyseur étant très forte, on peut supposer que l'eau ne migre pas mais reste fixée sur le métal.



Les schémas de fixation (a) et (b) conduisent respectivement à :

$$Q = Q_0 (1 - 0,75 \alpha)$$

$$Q = Q_0 (1 - 0,25 \alpha)$$

aucune de ces hypothèses ne satisfait la relation $Q = Q_0$

Il semble donc que l'oxygène, dans ces conditions de température, ne réagit pas avec l'hydrogène irréversiblement fixé sur le catalyseur.

Ce résultat peut être expliqué par l'absence de réactivité de l'hydrogène irréversiblement chimisorbé sur le nickel.

Nous avons en effet, comparé l'activité catalytique d'échantillons deshydrogénés sous vide à 350 °C pendant plusieurs heures (C 350) à celle d'échantillons deshydrogénés sous vide à la température ordinaire (C 20).

L'activité catalytique des premiers (C 350) est très importante à l'instant initial mais décroît à deux allures différentes :

- 1) Décroissance rapide, de forme exponentielle, pendant quelques heures.
- 2) Décroissance lente, étalée sur plusieurs jours, par la suite.

L'activité des seconds (C 20), moins importante à l'instant initial ne présente que la deuxième forme de décroissance.

L'hydrogène, irréversiblement fixé sur les catalyseurs C 20, a été désorbé des catalyseurs C 350. Il se fixe progressivement sur ces derniers, ne participe pas à la réaction d'hydrogénation du benzène et constitue véritablement un poison pour le catalyseur.

Les mesures d'activité catalytique, après qu'un régime stable a été atteint, montrent que les catalyseurs (C 350) et (C 20) donnent la même énergie d'activation à la réaction d'hydrogénation du benzène.

L'incertitude des mesures ne permet pas d'affirmer la proportionnalité du facteur préexponentiel de la constante de vitesse à la surface active du catalyseur.

Les rapports de ces quantités sont toutefois du même ordre, ils montrent que la deshydrogénation sous vide à 350 °C diminue l'activité en régime permanent du catalyseur.

3) Thermogravimétrie

A) Principe de la mesure

L'étude de l'activité catalytique aussi bien que les mesures de surface montrent qu'une réduction à 150 °C ne régénère que partiellement le catalyseur fortement oxydé.

Ce résultat peut être dû au seul frittage ou au caractère incomplet de la seconde réduction. Pour répondre à cette question nous avons recours à la thermogravimétrie.

Un échantillon de coprécipité d'hydroxyde de nickel et de silice est disposé dans la nacelle d'une balance ADAMEL. Il est réduit pendant 24 heures à 350 °C par un courant d'hydrogène U. Après cette réduction, on laisse le four revenir à la température ambiante en maintenant sur l'échantillon un courant d'hydrogène. Ce gaz est alors lentement chassé de la balance par un courant d'azote R. l'oxydation est ensuite faite très progressivement par introduction alternative d'oxygène et d'azote. On règle les quantités respectives de chacun de ces gaz pour que l'augmentation de poids soit régulière et que l'augmentation de température au sein de l'échantillon ne dépasse jamais quelques degrés. En fin d'oxydation, on n'introduit que de l'oxygène pur et l'échantillon séjourne 12 heures dans l'oxygène à la température ordinaire. Le poids de l'échantillon est relevé après balayage de la balance par un courant d'azote R puis d'hydrogène U.

La régénération du catalyseur est effectuée sous courant d'hydrogène à des températures comprises entre 100 et 350 °C. Le poids, après chaque régénération, est noté à la température ambiante sous atmosphère d'hydrogène. La balance ADAMEL n'indique que des variations de poids, le nickel est dosé par spectrophotométrie après mise en solution dans l'acide chlorhydrique.

B) Catalyseurs fortement oxydés

Dans le tableau ci-dessous on porte successivement la température de régénération, les pourcentages de nickel et d'oxyde de nickel et de nickel régénéré.

Le dernier groupe de résultats correspond à un mode opératoire légèrement modifié : après réduction à 350 °C, le nickel est balayé à cette température puis refroidi par un courant d'azote R. Ainsi, au moment de l'oxydation, il ne contient plus d'hydrogène irréversiblement adsorbé.

	Température de régéné- ration °C	Ni %	NiO %	Ni % régénéré
--	--	------	-------	------------------

A) Granulométrie $0,63 < D < 1$ mm.

Oxydation		51	49	
Régénération	150	88,5	11,5	77
	200	90	10	80
Oxydation		50	50	
Régénération	150	87	13	74
	250	88,5	11,5	77,5

B) Granulométrie $0,2 \text{ mm.} < D < 0,29 \text{ mm.}$

Oxydation		22,5	77,7	
Régénération	150	71	29	62
	250	73,5	26,5	66
Oxydation		23,5	76,5	
Régénération	100	74	26	66
	200	83,5	16,5	78,5

C) Conclusions

A la suite d'une oxydation importante, la régénération à des températures comprises entre 100 et 250 °C est incomplète.

Pour un calibre de grain donné, le degré de régénération, entre 150 et 250 °C dépend peu de la température, une augmentation de 50 ou de 100 °C ne provoque pas la réduction d'une quantité sensiblement plus importante de nickel. Ceci permet de conclure que, pour des températures inférieures à 250 °C, il n'y a pas de formation de germes et que, dans ce domaine, la taille du germe critique dépend peu de la température.

L'oxydation est plus complète pour des grains de calibre plus faible. L'importance de cette oxydation entraîne une diminution de la grosseur moyenne des germes de nickel et limite par conséquent le pourcentage de métal (65 % contre 77 %).

4) Susceptibilité magnétique

A) Propriétés magnétiques du nickel divisé

a) Propriétés dans un champ continu

STONER (33) a montré qu'un corps constitué de très petites cristallites d'un matériau ferromagnétique pouvait être assimilé à un ensemble de monodomaines magnétiques indépendants, de moments respectifs $\mu = n\mu_0$ où n est le nombre d'atomes d'une cristallite et μ_0 le moment magnétique d'un seul atome.

La taille critique des particules possédant cette propriété a été estimée par KITTEL (34) à 300 Å.

Dans un champ magnétique continu, un tel ensemble est régi par des lois analogues à celles qui régissent le paramagnétisme. L'importance du moment résultant et de la susceptibilité magnétique a conduit à désigner par superparamagnétisme ou magnétisme collectif cette propriété.

Le moment magnétique résultant obéit à la loi de Langevin :

$$M = N \mu \left(\coth \frac{\mu H}{k T} - \frac{k T}{\mu H} \right)$$

N nombre de particules de moment magnétique μ

Cette relation n'est applicable qu'à des particules de même dimension. Une sommation permet de l'étendre à un ensemble de particules régi par une loi de répartition des volumes.

En effet, si μ_{sp} est le moment magnétique de la particule de volume unité, le moment d'une particule de volume v est $\mu = v\mu_{sp}$ et la relation de Langevin pour un ensemble de particules de volume v s'écrit :

$$M = V \mu_{sp} \left(\coth \frac{\mu_{sp} v H}{k T} - \frac{k T}{\mu_{sp} v H} \right)$$

V , volume total de l'ensemble des particules.

Si $f(v)$ est la probabilité d'existence de particules dont le volume est compris entre v et $v + dv$, la relation de Langevin se généralise

$$M = V \mu_{sp} \int_0^{\infty} \left(\coth \frac{\mu_{sp} v H}{k T} - \frac{k T}{\mu_{sp} v H} \right) f(v) dv$$

La loi de distribution des volumes fait apparaître, en général, une forte probabilité autour d'un volume moyen ce qui permet d'utiliser la relation de Langevin sous sa forme initiale

$$M = N \mu \left(\coth \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right)$$

Pour les champs faibles, tels que ceux que nous utilisons, le développement limité aux deux premiers termes de $\coth \frac{\mu H}{kT}$ permet de simplifier cette relation :

$$M = N \frac{\mu^2 H}{3 k T}$$

Cette relation permet de déterminer expérimentalement la dimension moyenne des particules.

En effet : $\mu = n \mu_o$

d'où : $M = \frac{N n H}{3 k T} n \mu_o^2$

et, pour un atome gramme :

$$M = \frac{N_A H}{3 k T} n \mu_o^2$$

$$\chi = \frac{N_A}{3 k T} \mu_o^2 n$$

Le diamètre d'une sphère de nickel contenant n atomes est donné par :

$$d_A^o = 2,76 \sqrt[3]{n}$$

Pour le nickel, $\mu_0 = 0,606$ magnétons de Bohr
d'où :

$$d_A^\circ = 51 \sqrt[3]{\chi_{22}^\circ \text{C}} \quad (\text{uemcgs})$$

Les résultats expérimentaux sur ces catalyseurs montrent un bon accord entre la granulométrie magnétique et la granulométrie par élargissement des raies aux rayons X.

Diamètre moyen aux rayons X. Les diagrammes de rayons X donnent, par application de la relation de Scherrer, la dimension moyenne des cristallites de métal :

$$d_x = \frac{\lambda}{\Delta (2\theta) \cos \theta}$$

λ longueur d'onde des rayons X

θ angle de diffraction

$\Delta (2\theta)$ largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

Les diagrammes d'un échantillon réduit à 350 °C, montrent que la dimension moyenne des particules est de l'ordre de 60 Å.

$$d_x = 60 \text{ Å}$$

Diamètre moyen magnétique. La balance de Faraday, à gradient de champ constant, permet de mesurer la susceptibilité magnétique d'un échantillon de catalyseur réduit.

En effet, une masse m de nickel, placée dans un champ magnétique H présentant un gradient $\frac{dH}{dx}$ est soumise à une force dirigée selon l'axe des x :

$$f = m \chi H \frac{\partial H}{\partial x}$$

La susceptibilité magnétique d'un premier échantillon est ainsi mesurée par comparaison avec celle du pyrophosphate de manganèse dont la littérature (35,36) fournit la valeur :

$$\chi_{22}^\circ \text{C} = 103 \cdot 10^{-6} \text{ u e m c g s}$$

Les valeurs notées sont les suivantes :

Pyrophosphate de manganèse

$$m = 208,4 \text{ mg}$$

$$f = 34 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$$

Catalyseur au nickel (rapporté à la masse de nickel pur)

$$m = 136,2 \text{ mg}$$

$$f = 7,420 \text{ mg}$$

d'où :

$$d_M = 51 \sqrt[3]{103 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{7420}{34} \cdot \frac{208,4}{136,2} \cdot 58,7}$$

$$d_M = 64 \text{ \AA}$$

Sur un échantillon, issu d'un lot différent de coprécipité, la même mesure a été faite avec une valeur du produit $H \frac{dH}{dx}$ fixée à $1,6 \cdot 10^3 \text{ uem}$.

Les valeurs relatives au nickel ont été relevées :

$$m = 138,5 \text{ mg}$$

$$f = 4,210 \text{ mg}$$

$$d_M = 51 \sqrt[3]{\frac{4,210 \cdot 981 \cdot 58,7}{138,5 \cdot 1,6 \cdot 10^3}}$$

$$d_M = 53 \text{ \AA}$$

Les deux valeurs ainsi déterminées encadrent la valeur estimée par élargissement des pics de diffraction des rayons X ce qui justifie l'application de la relation de Langevin à de tels systèmes.

Cette relation est par contre beaucoup moins intéressante en ce qui concerne son application à l'étude de la série de réactions : réduction du coprécipité, oxydation partielle du nickel réduit, régénération à basse température.

En effet, reprenons la relation :

$$\chi = \frac{N_A}{3 k T} \mu_o^2 n$$

La susceptibilité est proportionnelle au nombre d'atomes contenus dans chaque cristallite. L'oxydation du catalyseur va donc diminuer la susceptibilité par suite de la disparition de cristallites de nickel mais l'augmenter en contrepartie, à cause de l'agglomération de certaines cristallites.

Nous avons vérifié sur le deuxième échantillon qu'un frittage de 2 heures à 500 °C modifiait de manière importante la susceptibilité magnétique mesurée.

Dans ce dernier cas, en effet :

$$f = 14,25 \text{ mg}$$

ce qui correspond à une dimension moyenne

$$d_M^{500} = 77 \text{ \AA}$$

Les susceptibilités pour un même degré de réduction sont dans le rapport :

$$\frac{\chi_{500}}{\chi_{350}} = 3,4$$

Les susceptibilités magnétiques mesurées dans un champ alternatif à haute fréquence sont par contre beaucoup moins sensibles au frittage du catalyseur.

B) Susceptibilité magnétique dans un champ alternatif

La comparaison entre les mesures de susceptibilité magnétique dans un champ continu et dans un champ alternatif à haute fréquence fait apparaître des divergences dans les résultats.

Considérons l'effet du frittage thermique sur la susceptibilité magnétique du catalyseur :

Un échantillon, issu du même lot de coprécipité que celui qui a conduit à la détermination des diamètres magnétiques à 350 et 500 °C est

réduit et fritté dans les mêmes conditions. Les susceptibilités χ_{350} et χ_{500} sont mesurées après chacune de ces opérations, dans un champ alternatif de 10 M Hz.

Leur rapport est :

$$\frac{\chi_{500}^A}{\chi_{350}^A} = 1,48$$

Nous avons vu que celui des susceptibilités en champ continu est :

$$\frac{\chi_{500}^C}{\chi_{350}^C} = 3,4$$

Ainsi, bien qu'avec des diamètres moyens de 53 et 77 Å nous nous trouvions dans le domaine du superparamagnétisme, la susceptibilité mesurée dans un champ alternatif ne suit pas la loi de Langevin.

D'une manière analogue, pour un traitement donné de l'échantillon, la variation de susceptibilité magnétique dépend de la fréquence.

En collaboration avec BALLANDONE, élève de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, nous avons étudié l'évolution d'oxygène, à la température de l'azote liquide.

Deux étapes ont été mises en évidence au cours de l'adsorption. Sur le catalyseur propre, l'adsorption s'accompagne d'abord d'une diminution de la susceptibilité magnétique. Cette adsorption est irréversible à la température considérée.

Dans une deuxième étape, la quantité adsorbée continue à augmenter tandis que la susceptibilité reste à peu près constante.

Les courbes de variation relative de susceptibilité magnétique en fonction de la quantité d'oxygène adsorbé ont été tracées pour un même échantillon en utilisant deux ponts différents, l'un à 100 KHz, l'autre à 3,5 MHz (fig. 13).

La courbe (1) correspond à = 3,5 MHz

La courbe (2) correspond à = 100 KHz

La diminution relative de susceptibilité magnétique est d'autant plus faible que la fréquence du champ est plus élevée.

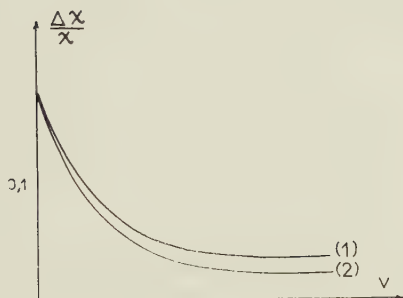


Figure 12

Variation relative de susceptibilité magnétique en fonction de la quantité d'oxygène adsorbé sur un échantillon.

Interprétation de ces résultats. La première étape de l'adsorption de l'oxygène sur le nickel à la température de l'azote liquide correspond à une chimisorption.

Les atomes de nickel, sur lesquels est fixée une molécule d'oxygène, perdent l'électron non apparié, responsable du magnétisme. En conséquence, la susceptibilité du nickel diminue, chaque cristallite perdant l'équivalent magnétique de la couche superficielle.

Dans un champ magnétique alternatif, à haute fréquence, cette diminution est en partie compensée par l'abaissement du temps de relaxation de la particule.

Le phénomène inverse a lieu pour le frittage. La susceptibilité est proportionnelle au nombre d'atomes par cristallite mais son augmentation, due au frittage est contrariée par l'accroissement du temps de relaxation.

NEEL (37) a mis en évidence la relaxation de petites particules superparamagnétiques et montré analytiquement la forme qu'elle prenait.

Lorsque le champ magnétique passe brusquement de la valeur 0 à la valeur H, l'aimantation atteint sa valeur d'équilibre en suivant une loi du type :

$$M = M_0 (1 - e^{-t/\tau})$$

M_0 , valeur à l'équilibre,

M, valeur au temps t

τ temps de relaxation est lié à la température et au volume de la particule par la relation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{f_0} e^{-Kv/kT}$$

Dans un champ magnétique à haute fréquence, plusieurs cas peuvent se présenter.

Pour des particules très petites ou pour des valeurs élevées de la température, le temps de relaxation est très faible devant la période du champ. Dans ce cas, l'équilibre thermodynamique est réalisé à chaque instant et la susceptibilité magnétique prend la même valeur que dans un champ continu.

Pour des particules de grande dimension étudiées à basse température, le temps de relaxation est supérieur à la période du champ alternatif ; il peut y avoir phénomène de blocage, la susceptibilité mesurée est très faible.

Dans les cas intermédiaires, pour lesquels la période et le temps de relaxation moyen sont du même ordre, on peut, par une analogie électrique, justifier la diminution de susceptibilité magnétique avec l'augmentation de la fréquence du champ.

$$M = M_0 (1 - e^{-t/\tau})$$

$$M = \frac{N \mu^2}{3 k T} H_0 (1 - e^{-t/\tau})$$

est formellement analogue à l'équation de charge d'un condensateur dans un circuit capacité-résistance :

$$Q = CV_0 (1 - e^{-t/RC})$$

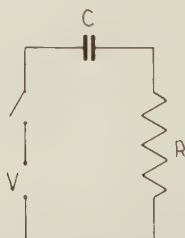


Figure 13

Circuit résistance-capacité.

Il y a correspondance entre :

$$M \text{ et } Q$$

$$H_0 \text{ et } V_0$$

$$\tau \text{ et } RC$$

$$N \mu^2 / 3 kT \text{ et } C$$

Cette analogie admise, étudions la charge d'un condensateur lorsqu'on applique aux bornes du circuit capacité-résistance une tension sinusoïdale.

$$V_0 \cos \omega t = R dQ/dt + Q/C$$

Lorsque le régime permanent est atteint, on peut négliger la solution propre et ne considérer que la solution forcée.

$$Q = A \sin (\omega t + \phi)$$

La résolution donne :

$$Q = \frac{V_0 C}{RC \omega \cos \phi + \sin \phi} \cdot \sin (\omega t + \phi)$$

$$\tan \phi = \frac{1}{RC \omega}$$

en transposant à l'aimantation, nous obtenons :

$$M = H_0 N \mu^2 / 3 kT \frac{1}{\tau \omega \cos \phi + \sin \phi} \sin (\omega t + \phi)$$

La susceptibilité magnétique mesurée est :

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{M}{H} = \frac{M}{H_0 \cos \omega t} \\ &= \frac{N \mu^2}{3 kT (\tau \omega \cos \phi + \sin \phi)} = \frac{\sin (\omega t + \phi)}{\cos \omega t} \end{aligned}$$

Soit en prenant la valeur moyenne

$$\begin{aligned}
 \chi_A &= \frac{1}{T} \int_0^T \chi \, dt \\
 &= \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \frac{\chi_C (\cos \phi + \tau \omega t + \sin \phi)}{\tau \omega \cos \phi + \sin \phi} \, dt \\
 &= \chi_C \frac{\sin \phi}{\tau \omega \cos \phi + \sin \phi} \\
 &= \chi_C \frac{1}{1 + \tau^2 \omega^2}
 \end{aligned}$$

La correction ainsi apportée par le temps de relaxation nous a permis d'étudier par mesures magnétiques dans un champ alternatif la régénération d'un catalyseur fortement oxydé.

La méthode utilisée, très précise et très sensible nous a également montré l'absence de réduction de l'oxyde de nickel à des températures relativement élevées telles que 250 °C.

Nous l'avons enfin utilisé pour comparer le phénomène de propagation de la réaction de réduction sur l'oxyde de nickel pur et sur l'oxyde de nickel dispersé sur silice.

B) Principe des mesures

Un pont de Wheastone en courant alternatif est alimenté sous une tension constante de l'ordre de 3 V. par un générateur haute fréquence à 400 KHz.

Ce pont comprend deux selfs L_1 et L_2 , pratiquement identiques et deux résistances R_1 et R_2 .

Les selfs, constituées par un solénoïde de fil de cuivre enroulé sur un tube pyrex, peuvent recevoir la cellule contenant l'échantillon de catalyseur.

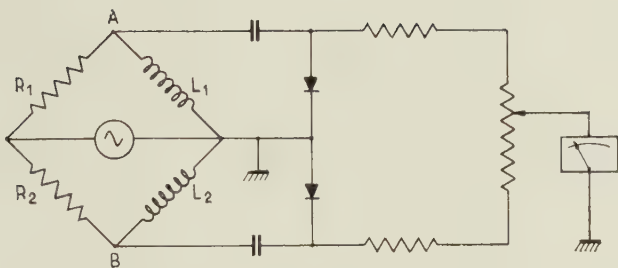


Figure (14)

Pont de Wheastone 400 KHz

Etudions la relation entre les tensions V_A et V_B , et les impédances du pont.

En désignant par Z les impédances des selfs nous avons :

$$V_A = V \frac{Z_1}{R_1 + Z_1}$$

$$V_B = V \frac{Z_2}{R_2 + Z_2}$$

$$V_A - V_B = V \left(\frac{Z_1}{R_1 + Z_1} - \frac{Z_2}{R_2 + Z_2} \right)$$

$$= V \frac{R_2 Z_1 - R_1 Z_2}{R_1 R_2 + Z_1 Z_2 + R_1 Z_2 + R_2 Z_1}$$

En considérant que les selfs sont des selfs pures, nous obtenons en notation imaginaire :

$$V_A - V_B = V \frac{j \omega (R_2 L_1 - R_1 L_2)}{R_1 R_2 + L_1 L_2 \omega^2 + j \omega (R_1 L_2 + R_2 L_1)}$$

$$= V \frac{\omega (R_2 L_1 - R_1 L_2)}{\omega (R_1 L_2 + R_2 L_1) - j (L_1 L_2 \omega^2 - R_1 R_2)}$$

Quand aucune self ne contient le catalyseur, le pont est à l'équilibre, d'où :

$$R_2 L_1 - R_1 L_2 = 0$$

L'introduction de l'échantillon dans la self augmente son coefficient de ΔL_1 et crée par suite une différence de potentiel entre A et B telle que :

$$V_A - V_B = V \frac{R_2 \Delta L_1 \omega}{\omega (R_1 L_2 + R_2 L_1 + R_2 \Delta L_1) - j (L_1 L_2 \omega^2 + \Delta L_1 L_2 \omega^2 - R_1 R_2)}$$

Le catalyseur occupant une faible portion du volume de la self, on peut négliger ΔL_1 devant L_1 d'où :

$$V_A - V_B = V \frac{R_2 \Delta L_1 \omega}{\omega (R_1 L_2 + R_2 L_1) - j (L_1 L_2 \omega^2 - R_1 R_2)}$$

En reprenant les notations réelles :

$$V_A - V_B = \frac{R_2 \Delta L_1 \omega}{\sqrt{(R_1 L_2 \omega + R_2 L_1 \omega)^2 - (L_1 L_2 \omega^2 - R_1 R_2)^2}} V \cos (\omega t + \phi)$$

En appelant ρ le coefficient de remplissage de la self par le catalyseur :

$$L_1 + \Delta L_1 = L_1 (1 + \rho \chi)$$

D'où :

$$\chi = \frac{1}{\rho} \Delta L_1 / L_1$$

Le détecteur de tensions différentiel mesure la quantité :

$$V_{\text{mes}} = (V_A - V_B)/4$$

D'où :

$$\chi = K V_{\text{mes}}$$

K est une constante fonction des paramètres suivants :

- Tension d'alimentation du pont,
- Valeur des impédances des 4 branches du pont équilibré,
- Degré de remplissage de la self par le catalyseur.

Ce dernier point n'étant pas mesurable, la valeur ne peut pas être obtenue de manière absolue. Les mesures de susceptibilité magnétique nécessitent un étalonnage préalable de l'appareil avec des corps dont la susceptibilité magnétique est connue (sels de manganèse).

Cet appareillage est en contrepartie parfaitement approprié aux mesures relatives que nous effectuons.

Toutefois, s'il est suffisant pour mesurer avec précision les variations importantes de susceptibilité magnétique lors de l'oxydation et de la régénération de catalyseurs au nickel, il n'est pas adapté à la détection d'un très faible degré d'oxydation ou de réduction.

En effet, la tension et la fréquence du générateur ne sont pas stabilisées d'une manière rigoureuse et le bruit de fond ainsi que la dérive qui en résultent provoquent sur la mesure une incertitude supérieure ou égale à 1 %. $\Delta X / X_0 = 1\%$ avec X_0 susceptibilité magnétique d'un échantillon totalement réduit.

Un autre pont, d'une stabilité plus grande et d'une meilleure sensibilité a permis de déceler avec rigueur l'absence de réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène à 250 °C.

Ce pont diffère du précédent sur trois points essentiels :

1) L'alimentation est faite sous 6 V par un oscillateur à quartz de 2 MHz.

Cet oscillateur, enfermé dans une enceinte à température constante, possède une grande stabilité de tension. Par ailleurs, sa fréquence, fréquence propre du quartz, ne subit pas de fluctuation et n'est soumise à aucune dérive.

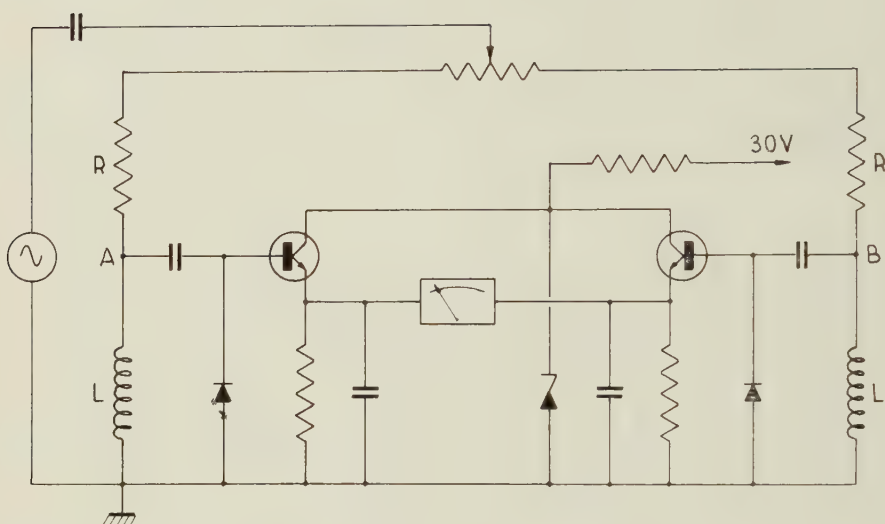


Figure (15)
Pont de Wheastone 2 MHz

2) Les quatre branches du pont équilibré ont, par construction, la même impédance à 2 MHz. Cette symétrie correspond à un maximum de sensibilité.

En effet, reprenons l'équation :

$$-V_B = \frac{R_2 \Delta L_1 \omega}{\sqrt{(R_1 L_2 \omega + R_2 L_1 \omega)^2 - (L_1 L_2 \omega^2 - R_1 R_2)^2}} V \cos(\omega t + \phi)$$

L'égalité des impédances permet de poser :

$$L_1 \omega = L_2 \omega = L \omega \text{ et } R_1 = R_2 = R \text{ avec } L \omega = R$$

D'où :

$$V_A - V_B = \frac{\Delta L}{2L} V \cos(\omega t + \phi)$$

3) Le système de détection :

Deux transistors appariés, alimentés sous tension constante par une diode Zener, amplifient les courants en A et B qu'ils reçoivent sur leurs bases.

Ces courants amplifiés par les transistors sont envoyés à la terre par deux résistances identiques. La différence de potentiel, aux bornes des résistances est mesurée par un voltmètre électronique Philips.

La relation entre la susceptibilité magnétique et la tension mesurée est :

$$\chi = \frac{1}{\rho} A \frac{\Delta L}{L} \frac{V \text{ mes}}{V \text{ eff.}}$$

A, coefficient d'amplification du système de détection.

Pour des fréquences plus élevées, le pont de Wheastone, même alimenté par un oscillateur à quartz est difficile à stabiliser.

La susceptibilité magnétique à 10 MHz peut alors être mesurée par l'intermédiaire d'un pont à circuit accordé.

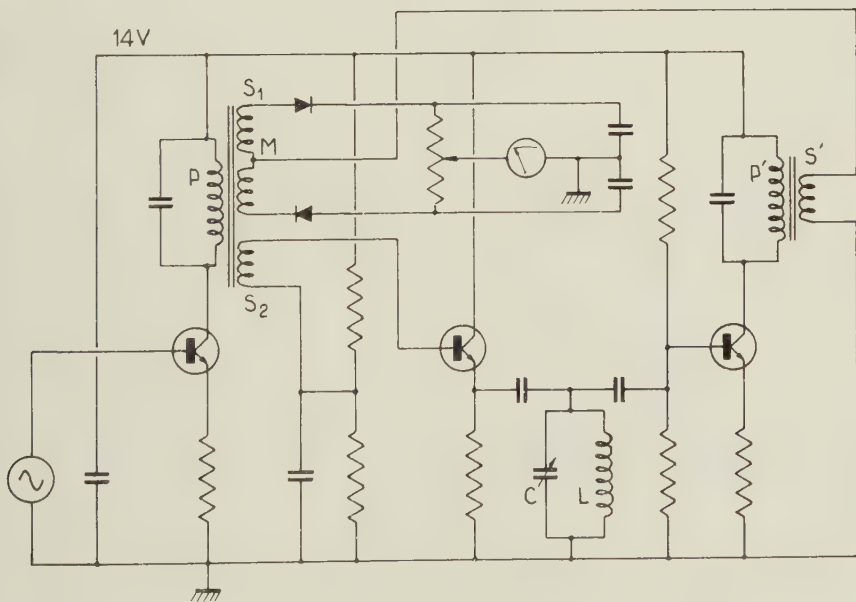


Figure (16)

Pont à circuit accordé.

Le principe de cet appareil est le suivant :

Le primaire P d'un transformateur est alimenté sous une tension de 6 V par un oscillateur à quartz de 10 MHz.

Le secondaire de ce transformateur est constitué de deux enroulements juxtaposés, S_1 et S_2 .

Le courant, recueilli dans l'enroulement S_2 est injecté au primaire P' d'un deuxième transformateur.

Le circuit reliant S_2 à P' comprend deux étages d'amplification, destinés à compenser les pertes, et une connexion sur la terre par un circuit bouchon comportant en parallèle la self de mesure et une capacité variable.

Lorsque le circuit bouchon satisfait la relation $LC\omega_2 = 1$, les deux étages d'amplification modifient chacun la phase de π et les tensions de S_2 et P' sont en phase.

Le secondaire du deuxième transformateur S' est en opposition de phase par rapport à S_1 et S_2 .

Le courant de S' est injecté directement au point milieu M de l'enroulement de S_1 . La tension apportée en M par S' est en opposition de phase avec celle induite par P dans S_1 et, grâce à un ajustement convenable des paramètres, égale à elle en module.

La tension détectée aux bornes de S_1 est donc nulle.

L'introduction du catalyseur dans la self de mesure détruit l'isolement entre le circuit S_2 P' et la terre. La tension de P' est alors modifiée en phase et en module. Les circuits ne sont plus accordés et les tensions créées en M par l'induction du primaire P dans S_1 et par S' ne sont plus égales et opposées. Une différence de potentiel apparaît donc aux bornes de S_1 .

L'équilibre est rétabli par modification de la capacité en parallèle avec la self de mesure.

L'utilisation du pont à circuit accordé est donc plus simple que celle du pont de Wheastone, la seule équation à utiliser est celle du circuit bouchon : $LC\omega^2 = 1$.

C) Résultats

a) Stabilité de l'hydroxyde et de l'oxyde de nickel sur support

Un échantillon de coprécipité, placé dans une cellule, a été soumis à un courant d'hydrogène à 150 °C pendant 24 heures.

La susceptibilité de l'échantillon, mesurée à cette température, s'est stabilisée rapidement, après une période de mise en équilibre due à l'échauffement et au départ de l'eau d'hydratation. Enregistrée de manière continue, la susceptibilité a conservé pendant 24 heures sa valeur initiale très faible.

Un échantillon, appartenant à un autre lot de coprécipité a été mêlé à du noir de platine extrêmement divisé et soumis à un courant d'hydrogène à 250 °C. Sa susceptibilité magnétique, mesurée à la température ordinaire au cours d'une expérience de 48 heures, a également conservé sa valeur initiale.

Ce résultat montre que l'activité autocatalytique du nickel se produit à l'interface nickel-oxyde de nickel et qu'elle n'est pas due à la production d'hydrogène activé.

b) *Catalyseur sans support*

De l'hydroxyde de nickel est préparé dans les mêmes conditions que les coprécipités mais sans métasilicate de sodium.

Le précipité obtenu, difficile à filtrer, donne rapidement une eau de lavage de grande résistivité.

Cet hydroxyde pur est plus facilement réductible par l'hydrogène. Il est totalement réduit en quelques heures pour une température de 200 °C.

Le nickel a alors une surface spécifique plus faible que lorsqu'il est sur support, il est moins pyrophorique.

Pour tenir compte de cette propriété, nous avons adopté le mode opératoire suivant :

- réduction de l'échantillon à 250 °C,
- Oxydation à la température ordinaire,
- Régénération par un courant d'hydrogène à 100 °C pendant 24 heures.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées à la température ordinaire dans un champ magnétique alternatif de 10 MHz.

En affectant de l'indice 100, la susceptibilité magnétique du nickel pur, on définit le résultat des mesures après oxydation et après régénération à 100 °C par les valeurs relatives suivantes :

Réduction à 250 °C	100	100
Oxydation	82	80
Régénération à 100 °C	88	90

Ces résultats montrent que la réduction à une température à laquelle la vitesse de germination naturelle est nulle reste incomplète même lorsque les cristallites de nickel et d'oxyde de nickel ne sont pas séparées par le support.

c) *Régénération de nickel dispersé fortement oxydé.*

Plusieurs échantillons de catalyseur, de granulométries différentes mais issus d'un même lot de coprécipité ont été soumis au traitement suivant :

— Réduction de l'oxyde de nickel à 350 °C pendant 24 heures par un courant d'hydrogène ;

— Oxydation ménagée du catalyseur par introduction d'air puis balayage d'oxygène. L'oxydation est lente, sa vitesse est mesurée à partir de l'élévation de température comme dans le cas de la thermogravimétrie.

— Régénération du catalyseur par passage d'hydrogène à 150 °C pendant 20 heures.

Après chacune des deux premières opérations, le catalyseur a été soumis à un champ magnétique alternatif de 400 KHz et sa susceptibilité magnétique mesurée à 150 °C. Cette mesure a été effectuée de façon continue pendant la régénération du catalyseur.

En affectant, comme plus haut, de l'indice 100, la susceptibilité magnétique du nickel réduit, sa valeur pour des échantillons ayant subi différents traitements est portée dans le tableau ci-dessous.

GRANULOMETRIE 0,20 mm. 0,23 mm.

Réduction à 350 °C	100	100
Oxydation	56,5	54
Régénération à 150 °C	68	69,5

GRANULOMETRIE 0,40 mm. 0,63 mm.

Réduction à 350 °C	100	100
Oxydation	59	57
Régénération à 150 °C	83,5	78,5

GRANULOMETRIE 0,63 mm. 1 mm.

Réduction à 350 °C	100	100
Oxydation	71,5	71
Régénération à 150 °C	94,5	81

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par thermogravimétrie. L'oxydation est plus faible et la régénération meilleure lorsque les grains de catalyseur sont d'un calibre plus élevé.

Le montage utilisé, réalisant très rapidement l'équilibre thermique à 150 °C a permis de suivre l'évolution de la régénération en fonction du temps. Nous avons noté qu'elle se produit essentiellement pendant les premières heures ; la variation de susceptibilité magnétique cesse d'être mesurable au-delà de 6 heures.

IV - CONCLUSION SUR LES PHENOMENES DE GERMINATION

La comparaison entre les surfaces totales d'un coprécipité traité à 350 °C par un gaz inerte et d'un coprécipité réduit à la même température par un courant d'hydrogène montre que la réduction de l'oxyde de nickel dispersé sur un support s'accompagne d'une diminution de la surface active correspondant à une cristallisation du métal. Les diagrammes de rayons X sont en accord avec ce résultat.

La deshydratation d'un coprécipité à 250 °C par l'hydrogène n'entraîne aucune réduction. La germination ultérieure à 350 °C est cependant facilitée et la surface métallique après réduction est de 17 % supérieure à celle que l'on obtient en réduisant directement à 350 °C le coprécipité hydraté.

Le rapport de la vitesse de germination à la vitesse de propagation à partir des germes est donc un facteur fondamental de la qualité du catalyseur.

La germination artificielle suivie d'une réduction à basse température est difficilement réalisable.

Les expériences sur du nickel sans support ont montré que les discontinuités cristallines suffisent à bloquer l'avancement de la réaction. Pour que la germination artificielle ait de l'intérêt, il est nécessaire que chaque cristallite d'oxyde de nickel présente un germe de métal ayant au moins la dimension critique.

L'action de l'acide formique montre la difficulté d'une telle germination. Cette expérience n'est cependant pas parfaitement concluante car la silice, l'oxyde de nickel et le métal décompensent l'acide formique et limitent la réaction de salification.

EMPOISONNEMENT DU NICKEL PAR L'OXYDE DE CARBONE



EMPOISONNEMENT DU NICKEL PAR L'OXYDE DE CARBONE

I - INTRODUCTION

A) Position du problème

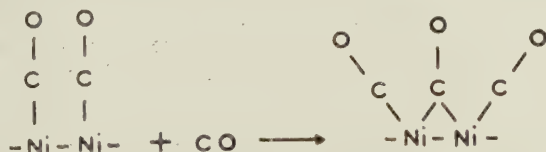
L'oxyde de carbone se fixe très facilement sur le nickel, d'une manière comparable à celle de l'hydrogène.

GUNDRY et TOMPKINS (38) ont montré que la chimisorption de ces gaz comportait deux processus, l'un rapide, l'autre lent. Les rapports entre les quantités chimisorbées par le processus rapide et le processus lent sont du même ordre de grandeur pour l'oxyde de carbone et l'hydrogène. En outre, les courbes de chaleurs différentielles d'adsorption en fonction du taux de recouvrement, déterminées à partir de réseaux d'isothermes, présentent dans les deux cas une décroissance linéaire.

Les mesures magnétiques permettent d'établir des hypothèses sur le mode de fixation de l'oxyde de carbone sur le nickel et confirment cette analogie dans la nature de la liaison entre le nickel et l'oxyde de carbone ou l'hydrogène.

SELWOOD (18) a observé que la variation relative de susceptibilité magnétique, provoquée par l'adsorption, à la température ordinaire, d'une faible volume d'oxyde de carbone était la moitié de celle provoquée par l'adsorption du même volume d'hydrogène. Une adsorption ultérieure, plus importante modifie peu la susceptibilité magnétique du métal.

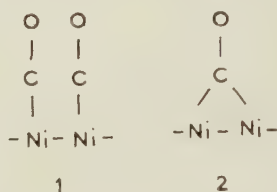
Ce résultat peut être expliqué en supposant qu'au début de l'adsorption, une seule molécule d'oxyde de carbone se fixe sur un site de nickel tandis qu'à un taux de recouvrement important, se superpose à cette fixation une adsorption multiple d'oxyde de carbone du type :



Ces résultats, obtenus sur des coprécipités réduits, semblent opposés à ceux que d'autres auteurs ont obtenu sur des films de nickel.

En effet, si on considère que l'hydrogène se chimisorbe sous forme dissociative, le rapport des volumes d'oxyde de carbone et d'hydrogène adsorbés pour un recouvrement total, doit être supérieur ou égal à 2.

En fait, avec des rapports de 1,94, 1,6 et 1,4 à 2, RIDEAL (39), BEECK (40) et TOMPKINS (38) ont admis que l'oxyde de carbone pouvait se fixer sous la forme (1) et sous la forme (2).



Cette hypothèse a été reprise par EISCHENS et ses collaborateurs (41) qui ont comparé les longueurs d'onde d'absorption infrarouge sur des métaux carbonyles et sur des métaux ayant chimisorbé de l'oxyde de carbone. Cette comparaison leur permet de penser que l'oxyde de carbone se chimisorbe sur un seul site avec le cuivre et le platine (forme 1) et sur un ou deux sites avec le nickel et le palladium (forme 1 et 2).

EISCHENS (52) confirme cette hypothèse en comparant les propriétés catalytiques du nickel et du palladium d'une part, du cuivre et du platine d'autre part. Il rappelle les travaux de TAYLOR et Mc KINNEY (42) indiquant, qu'à l'inverse du cuivre et du platine, le nickel et le palladium sont de bons catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation de l'oxyde de carbone en méthane.

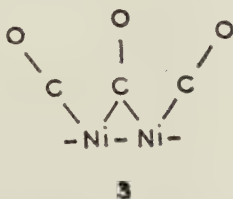
Toutefois, les mêmes résultats spectrographiques, complétés par des mesures à fréquences plus faibles conduisent BLYHOLDER (43) à réfuter l'existence d'une adsorption de l'oxyde de carbone sur deux sites. Dans le même temps, EISCHENS (44) reconnaissait que des traces d'impuretés dans le métal peuvent modifier la bande d'adsorption. En conséquence, il émettait des réserves sur l'existence du mode de fixation (2).

PARK et FARNSWORTH (45) (46), citant l'auteur précédent, ont montré, par diffraction des électrons lents que, sur la face (110) du nickel l'oxyde de carbone s'adsorbe sous la forme (1) et sur la face (100) sous la forme (2).

Cette remarque, faite sur des monocristaux avec un moyen d'analyse plus rigoureux que la spectrographie infrarouge, n'a pas une valeur générale. YATES et GARLAND (47), sur des catalyseurs présentant des degrés de dispersion différents ont distingué divers modes de fixation correspondant à chacun à une énergie de liaison bien déterminée.

Sur du nickel cristallisé, les formes (1) et (2) sont présentes pour une pression très faible d'oxyde de carbone et correspondent à une forte

énergie de liaison. Sur ce même nickel, la forme (3) apparaît aux taux de recouvrement plus élevés mais correspond à une énergie de liaison moins importante.

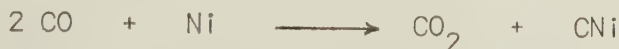


Sur du nickel mal cristallisé ou amorphe, seule la forme (1) apparaît pour une pression d'oxyde de carbone d'autant plus élevée que le degré de cristallisation du métal est moindre. Parallèlement, l'énergie de liaison correspondante est de plus en plus faible.

Il est possible, comme le suggère DE BOER (48) que cette évolution dans la forme et l'énergie de liaison de l'oxyde de carbone et du nickel soit due à une relation entre la paramètre de réseau du métal et son degré de cristallisation. Certaines propriétés du catalyseur, liées, par exemple, au travail d'extraction de l'électron, peuvent être modifiées à la suite d'une faible variation du paramètre. Nous trouvons là un exemple dans lequel les forces de tensions extérieures au système dispersé modifient ses propriétés physiques et, par suite, ses propriétés catalytiques.

La désorption sous vide de l'oxyde de carbone présente les caractéristiques symétriques de celles que nous venons de voir pour l'adsorption.

Pour des températures inférieures à 100 °C, cette désorption est limitée et le pourcentage de gaz désorbé dépend de la nature des échantillons (18) (39). Aux températures plus élevées, la désorption est plus complète mais s'accompagne d'une réaction de décomposition, génératrice de carbure de nickel,



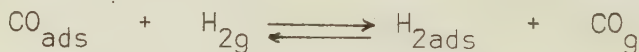
Nous avons vérifié sur des catalyseurs empoisonnés par l'oxyde de carbone qu'un balayage avec de l'argon à des températures comprises entre 60 et 100 °C n'améliorait pas leur activité.

La liaison entre l'oxyde de carbone et le nickel est donc forte soit sous la forme (1) soit sous les formes (1) et (2).

Un courant d'hydrogène peut toutefois, dans des conditions thermiques particulières, régénérer le catalyseur de manière partielle ou totale. Nous

proposons d'étudier ce phénomène sous son aspect thermodynamique en déterminant l'équilibre entre oxyde de carbone et hydrogène adsorbé en fonction de la température.

L'étude de cet équilibre du type



permet de déterminer le mode de fixation de l'oxyde de carbone responsable de l'empoisonnement et, d'obtenir une valeur de la chaleur de désorption correspondante.

B) Mise en évidence des modes d'empoisonnement par l'oxygène et l'oxyde de carbone

Les auteurs précédemment cités montrent que le recouvrement du nickel par l'oxyde de carbone est pratiquement total pour une faible pression de ce gaz.

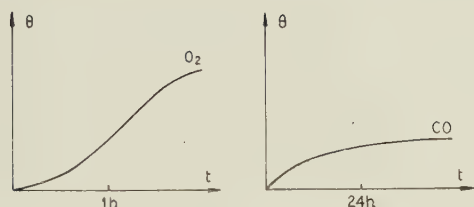
En comparant, avec l'appareil de mesure d'activité catalytique, les empoisonnements par l'oxygène et l'oxyde de carbone, nous observons que sous une pression de 40 mm de mercure, le nickel fixe beaucoup plus d'oxygène que d'oxyde de carbone. Nous en concluons que l'empoisonnement par l'oxygène donne lieu à une oxydation superficielle tandis que celui par l'oxyde de carbone ne produit qu'une adsorption de ce gaz sans formation de nickel carbonyle.

La régénération à basse température de ces catalyseurs présente également des différences intéressantes.

La réduction, par le mélange réactionnel hydrogène-benzène, du catalyseur empoisonné superficiellement par l'oxygène est autocatalytique. En effet, pour une température T_0 du thermostat, correspond à l'instant suivant immédiatement l'empoisonnement, un écart de température θ nul ; la variation de θ en fonction du temps t est représenté sur la figure 17 a.

La forme de la courbe montre que la dérivée $d\theta/dt$ croît jusqu'à un degré avancé de la régénération. La réduction de l'oxyde de nickel est donc, même dans ce cas de germination artificielle, autocatalysée.

La courbe de régénération d'un catalyseur empoisonné par l'oxyde de carbone présente une allure totalement différente. L'augmentation de θ est lente et s'atténue progressivement avec une valeur de $d\theta/dt$ toujours



Figures (17a) et (17b)

Variation de l'écart thermique en fonction du temps.

décroissante. Après un temps supérieur à 24 heures, θ atteint une limite et peut même décroître si on prolonge l'expérience au-delà de 48 heures. Toutefois, si la température T_0 du thermostat est portée à $T_0 + \Delta T$, l'écart augmente instantanément du fait de l'accroissement du taux de conversion puis lentement, en tendant vers un palier. En repérant l'activité du catalyseur par l'écart θ à la température T_0 du thermostat, on constate qu'à chaque élévation de température ΔT correspond une nouvelle régénération. Le schéma de la figure 18 représente graphiquement ces expériences.

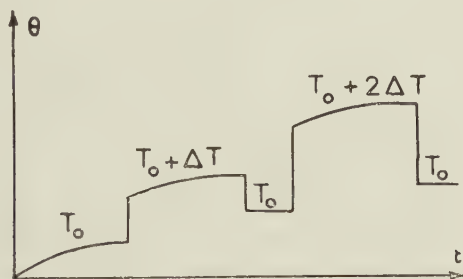


Figure (18)

Régénération d'un catalyseur empoisonné par l'oxyde de carbone.

Il semble donc qu'un équilibre s'établisse entre la composition de la phase adsorbée et celle de la phase gazeuse qui l'entoure.

Cet équilibre fait intervenir de faibles variations de vitesse de réaction et de température. Nous avons utilisé, pour l'étudier, l'écart de température θ comme paramètre principal de définition du système. Un bilan thermique assez simple montre les relations qu'on peut établir entre θ , la vitesse de réaction et le taux de recouvrement du catalyseur par le poison.

Dans cet équilibre expérimental, la phase adsorbée comporte de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, la phase gazeuse ne comporte que de l'hydrogène. Le déplacement devrait donc être total dans le sens de la désorption de l'oxyde de carbone vers la phase gazeuse. L'existence d'un équilibre est toutefois explicable car, dans le domaine de température où nous opérons, la fixation de l'oxyde de carbone est irréversible. Nous pouvons donc considérer que son activité dans la phase adsorbée n'est pas modifiée par la disparition de la phase gazeuse qui lui a donné naissance.

II - PRINCIPE DE LA MESURE

Pour suivre l'évolution de l'équilibre sur le catalyseur nous utilisons une méthode d'analyse thermique différentielle. L'activité du catalyseur dans la réaction d'hydrogénation du benzène est mesurée par la quantité de chaleur dégagée à température donnée. Cette quantité de chaleur est proportionnelle à la vitesse de réaction. Son évaluation se réduit à des mesures de l'écart de températures θ . Elle peut donner lieu à des enregistrements et permet de suivre l'évolution du catalyseur en fonction du temps.

A) Relation entre la vitesse de réaction v et l'écart thermique θ :

Notations

- v : vitesse de réaction en moles de benzène transformées par seconde par unité de volume apparent de catalyseur ;
- q : chaleur de réaction ;
- V : volume apparent de catalyseur ;
- θ : écart entre la température moyenne du catalyseur et celle du thermostat contenant la cellule.

Remarques

La conductivité thermique du catalyseur étant grande par rapport à celle du verre du réacteur, nous admettons que la température, au sein du catalyseur, est macroscopiquement homogène donc que la vitesse v est la même pour l'ensemble du catalyseur.

Nous pouvons négliger la chaleur emportée par le courant gazeux. Nous avons constaté en effet, qu'une modification de débit du réactif ne modifie pas la valeur de θ . Le mode principal d'évacuation de la chaleur est donc la conduction par les parois.

Bilan thermique

La puissance thermique dégagée par la réaction est :

$$\phi_d = V q v$$

Le flux de chaleur du gaz vers le thermostat est :

$$\phi_p = a \theta$$

a est une constante faisant intervenir les rayons du réacteur, la conductivité thermique du verre et la hauteur de catalyseur.

En régime permanent, le flux de chaleur est égal à la puissance thermique dégagée d'où :

$$\theta = \frac{V q v}{a}$$

L'écart thermique θ est proportionnel à la vitesse de réaction v .

B) Stabilité de régime du réacteur

La vitesse de réaction est de la forme :

$$v = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

d'où la puissance thermique dégagée :

$$\phi_d = q V K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Le flux de chaleur reçu par le thermostat est :

$$\phi_p = a \theta$$

Soit T_0 , la température du thermostat. La température au sein du catalyseur est $T_0 + \theta$.

Le point de fonctionnement correspond à l'intersection des courbes d'équation : (fig. 19).

$$\phi_d = q V K_0 e^{-\frac{E}{R(T_0 + \theta)}} \text{ et } \phi_p = a \theta$$

On remarque que la droite peut couper l'exponentielle en deux points A et B. (Elle la coupe également en un point C, correspondant à un taux de conversion de 100 % et à une valeur élevée de θ . Ce point est le point de fonctionnement pour les hautes températures du thermostat, il n'intervient pas dans notre étude). Des deux points A et B, seul A correspond

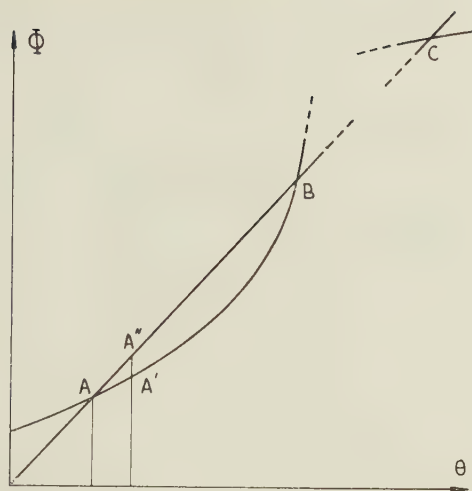


Figure (19)

réellement au fonctionnement. En effet, au point A, la chaleur perdue compense exactement la chaleur dégagée. Si on accroît T_0 de ΔT , la chaleur dégagée est figurée en A' sur l'exponentielle, la chaleur perdue A'' sur la droite, on voit que la chaleur perdue est supérieure à la chaleur dégagée l'écart de température diminue jusqu'à ce que le point représentatif se retrouve en A.

A est un point de régime stable.

Le même raisonnement montre qu'au point B une perturbation ΔT s'amplifie. Le point B est un point de régime instable.

Donc à une température T_0 du thermostat correspond une seule vitesse de réaction v et un seul écart de température θ entre le catalyseur et le thermostat.

Cette remarque sur l'existence de deux points singuliers est vérifiée par les résultats expérimentaux qui ont montré en outre que les deux points A et B sont relativement voisins l'un de l'autre dans nos conditions expérimentales.

Une augmentation de ΔT de la température T_0 du thermostat déplace latéralement l'exponentielle vers la gauche. Il revient au même de conserver l'exponentielle T_0 et de translater la droite en sens opposé. On constate

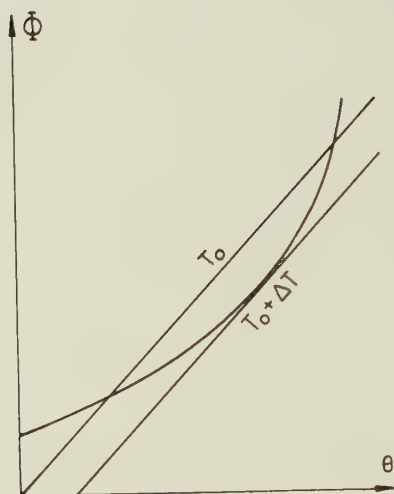


Figure (20)

graphiquement, que la droite, pour ΔT suffisamment grand, est tangente à l'exponentielle et qu'au-delà elle n'a plus point commun avec elle dans cette région. Le point de fonctionnement est alors le point C, correspondant à un taux de conversion de 100 % (Fig. 20). Expérimentalement, pour la réaction d'hydrogénation du benzène, le taux de conversion croît régulièrement jusqu'à environ 30 % lorsqu'on augmente la température T du thermostat. θ croît proportionnellement au taux de conversion puis l'un et l'autre subissent une discontinuité. Le taux de conversion devient égal à 100 % et θ devient fonction uniquement du débit du mélange réactionnel.

C) Régénération d'un catalyseur empoisonné

A une température T_0 du thermostat, la réaction d'hydrogénation du benzène produit un écart thermique θ_0 entre le catalyseur non empoisonné et le bain. Après empoisonnement du catalyseur, la même réaction ne produit plus à T_0 que l'écart θ avec $\theta < \theta_0$.

Appelons α le degré de recouvrement des sites actifs du catalyseur par le poison. α est égal à la diminution de la vitesse relative de réaction soit :

$$\alpha = \frac{\theta_0 - \theta}{\theta_0}$$

Considérons une réaction de régénération conduisant sur le catalyseur à un équilibre entre la fraction empoisonnée et la fraction non empoisonnée.

L'équilibre entre ces deux fractions est réalisé aux températures successives $T_1, T_2, \dots T_n$. Après chaque équilibre, la réaction exothermique d'hydrogénation du benzène produit à T_0 les écarts successifs $\theta_1, \theta_2, \dots \theta_n$. De ces écarts, on déduit les degrés de recouvrement $\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n$ correspondant à l'équilibre aux températures $T_1, T_2, \dots T_n$.

Les courbes $\alpha = f(T)$ permettent d'accéder à l'enthalpie de la réaction et d'en déduire l'énergie de liaison entre le catalyseur et le poison.

III - RESULTATS

A) Régénération par l'hydrogène

Le catalyseur est étudié avant empoisonnement pour caractériser l'activité de sa surface. A cette température, la différence entre la sonde au sein du catalyseur et le thermostat est mesurée par la déviation d'un enregistreur de tension.

Après cette mesure, le catalyseur, balayé pendant 3 heures à 350 °C par un courant d'argon U, est débarrassé du benzène, du cyclohexane et de l'hydrogène chimisorbés. A une température abaissée à 60 °C, il est empoisonné par deux litres d'oxyde de carbone dilué dans de l'argon. La pression partielle de l'oxyde de carbone est de 39 mm de mercure.

La régénération est effectuée par un courant d'hydrogène U aux températures successives de 70, 75, 80, 85 et 90 °C.

A chaque température, l'activité du catalyseur, mesurée par θ à 70 °C lors de l'hydrogénation du benzène croît puis tend vers une limite. On poursuit la régénération par l'hydrogène seul pendant 48 heures à la même température du thermostat. Ce temps est bien supérieur à celui qui est nécessaire pour atteindre la limite de régénération.

Le système est alors le suivant :

- phase gazeuse : hydrogène pur
- phase solide : nickel et silice
- phase adsorbée : oxyde de carbone et hydrogène

La réaction d'hydrogénation du benzène à 70 °C permet, à la suite d'une régénération, de déterminer la fraction de surface empoisonnée.

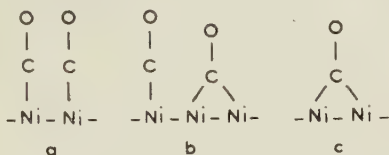
La fraction de surface occupée par l'oxyde de carbone est :

$$x_1 = \frac{\theta_o - \theta}{\theta_o}$$

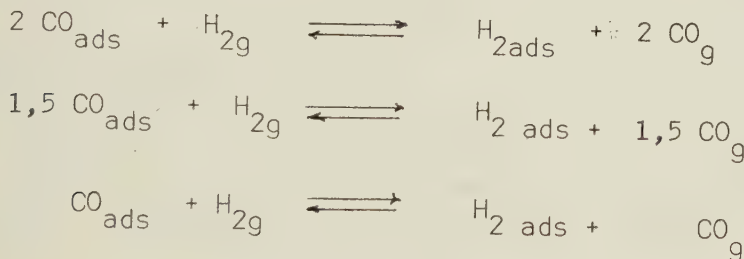
La fraction de surface non empoisonnée est :

$$x_2 = \frac{\theta}{\theta_0}$$

Nous avons vu que le mode d'adsorption de l'oxyde de carbone sur le nickel peut être choisi parmi les suivants :



En faisant l'hypothèse que la valeur limite de l'activité du catalyseur, après 48 heures de régénération, correspond à un équilibre thermodynamique entre sites d'adsorption occupés par l'oxyde de carbone et l'hydrogène, on peut envisager les trois réactions d'équilibre :



Dans nos expériences, la pression et la composition de la phase gazeuse restent fixes lorsque l'équilibre de régénération est atteint donc les constantes d'équilibre peuvent être exprimées en fonction des seules activités de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans la phase adsorbée. Ces activités, écrites sous la forme $(x)^v$ où x est la fraction de surface occupée par le corps X et v le nombre de sites sur lesquels se fixe une molécule de ce corps conduisent à des résultats en désaccord avec ceux de l'expérience. Par contre, si l'on admet que l'activité du corps adsorbé est proportionnelle à la fraction de surface qu'il occupe on obtient des résultats compatibles avec ceux de l'expérience.

Cette expression des activités donne les valeurs des constantes d'équilibre :

$$K_a = \frac{(H_2 \text{ ads})}{(CO \text{ ads})^2} = \frac{x_2}{2} \cdot \frac{1}{x_1^2} = \frac{\theta \cdot \theta_o}{2 (\theta_o - \theta)^2}$$

$$K_b = \frac{(H_2 \text{ ads})}{(CO \text{ ads})^{1,5}} = \frac{x_2}{2} \cdot \frac{1,5}{x_1^{1,5}} = \frac{1,5}{2} \cdot \frac{\theta \theta_o^{0,5}}{(\theta_o - \theta)^{1,5}}$$

$$K_c = \frac{(H_2 \text{ ads})}{(CO \text{ ads})} = \frac{x_2}{x_1} = \frac{\theta}{\theta_o - \theta}$$

La variation d'enthalpie étant négligeable dans le faible intervalle de température considéré, la courbe $\text{Log } K = f(1/T)$ doit, pour l'une de ces trois expressions, être sensiblement une droite dont la pente permet d'évaluer l'enthalpie ΔH de la réaction d'équilibre.

Correction de vieillissement. Le catalyseur est utilisé d'une manière continue pendant 10 à 14 jours. La régénération totale qu'il subit en fin d'expérience fait apparaître un vieillissement dû, vraisemblablement à un frittage. Nous avons corrigé les résultats en admettant que le vieillissement est proportionnel au temps d'utilisation du catalyseur.

Résultats corrigés. Les courbes $\text{Log } K = - \Delta H/RT + \text{cte}$ (figure 21) sont sensiblement des droites. Compte tenu de l'imprécision expérimentale, il n'est pas possible de trancher entre les trois équilibres.

B) Régénération par la réaction d'hydrogénation du benzène

Après les opérations préliminaires, identiques à celles faites dans les expériences précédentes, nous effectuons la régénération par un courant d'hydrogène saturé en benzène à la température de 25 °C.

La régénération est effectuée aux températures successives du thermostat de 70, 73, 76, 79 et 82 °C.

L'évolution du déplacement de l'oxyde carbone est suivi par l'intermédiaire de l'enregistreur de tension qui mesure θ . La déviation finale

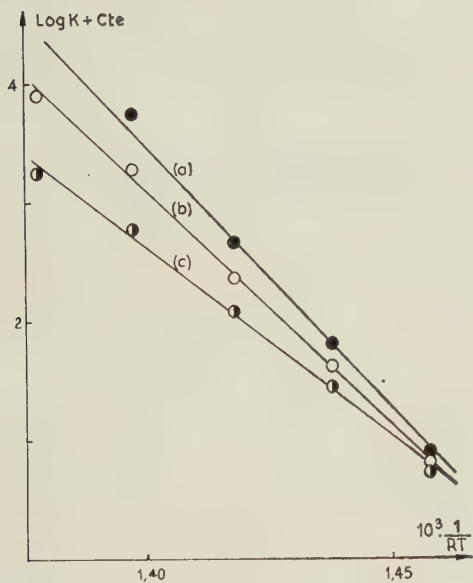


Figure (21)
Régénération par l'hydrogène.

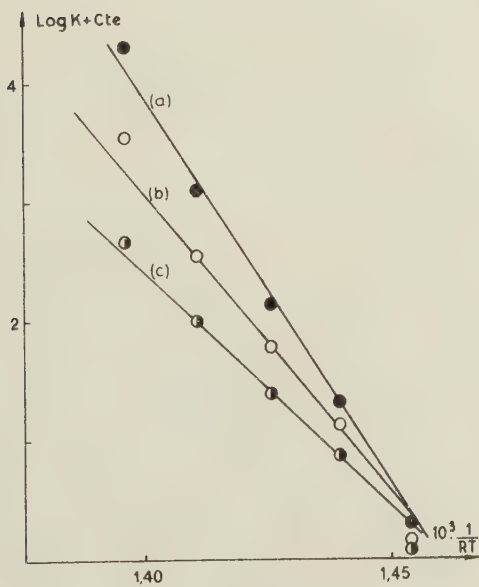


Figure (22)
Régénération par la réaction d'hydrogénation du benzène.

de l'enregistreur donne, à chaque température du bain, la température moyenne du catalyseur.

Comme dans le premier type de régénération, après correction de vieillissement, les courbes $\text{Log} = f(1/T)$ sont sensiblement des droites (figure 22).

Ce mode de régénération conduit donc, dans la phase adsorbée, au même équilibre que précédemment entre oxyde de carbone et hydrogène.

IV - ANALYSE DES RESULTATS - CONCLUSION

Nous remarquons que les courbes d'équilibre, quoique voisines, ne se superposent pas (figure 23).

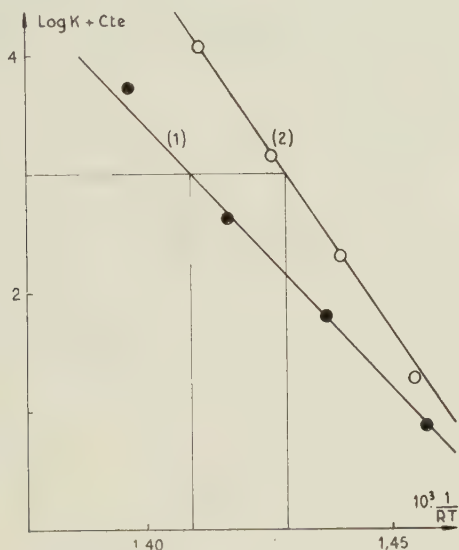


Figure (23)

Comparaison entre les deux types de régénération.

(1) régénération par l'hydrogène ;

(2) régénération par la réaction d'hydrogénation du benzène.

L'enthalpie de réaction ΔH est plus faible dans la régénération par l'hydrogène seul (expérience 1) que dans la régénération par le mélange hydrogène-benzène (expérience 2).

A toutes températures, la constante K traduit une régénération moins importante dans l'expérience 1 que dans l'expérience 2.

Les valeurs de K , dans l'une et l'autre de ces régénérations sont trop voisines pour qu'on puisse admettre un phénomène différent dû en particulier à l'influence du benzène. La chaleur d'adsorption de ce dernier (11 Kcal/mole) (49) est trop faible par rapport à celle de l'hydrogène (20 Kcal/mole) (50) pour qu'il soit responsable du déplacement de l'oxyde de carbone.

Le fait que les deux familles de courbes $\text{Log } K = \frac{\Delta H}{RT} + \text{cte}$ ne se

superposent pas provient d'une appréciation incorrecte de la température de réaction d'hydrogénation du benzène. En effet, la sonde thermique, placée au sein du catalyseur, nous donne une valeur moyenne de la différence de température entre le gaz au contact du catalyseur et le thermostat. Les cristallites sur lesquelles la réaction se produit sont portées à une température supérieure à cette température moyenne.

Appelons $\Delta\theta$ la différence entre la température des cristallites actives et la température moyenne mesurée par l'intermédiaire de la sonde.

Cette différence $\Delta\theta$ est, comme θ , proportionnelle à la puissance thermique libérée par la réaction. Elle est donc proportionnelle à θ .

Nous déterminons ces deux quantités de manière indépendante.

θ , écart entre la température moyenne autour du catalyseur et celle du thermostat est mesurée par la sonde (figure 24).

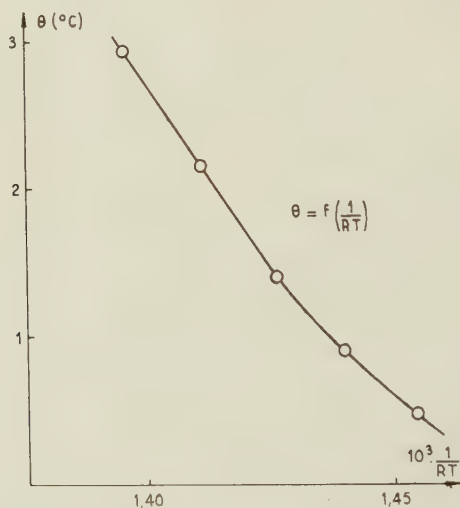


Figure (24)

$\Delta\theta$ est calculé en utilisant des couples de droites tels que celui de la figure 23.

La régénération par l'hydrogène seul ne provoquant aucun excès thermique, il y a correspondance entre K et T . Une valeur de K donne sur la courbe de régénération de type (1) la vraie valeur T_1 de la température. Par contre, la courbe de régénération du type (2) a été construite en négligeant l'écart $\Delta\theta$ entre la température des cristallites actives et la température moyenne mesurée par la sonde. La même valeur de K que précédemment nous donne ici une valeur T_2 de la température inférieure de $\Delta\theta$ à la valeur exacte T_1 , d'où :

$$\Delta\theta = T_1 - T_2$$

Nous avons tracé sur les figures (25 a, b, c) les courbes $\Delta\theta = f(\theta)$ correspondant aux trois types d'équilibre envisagés.

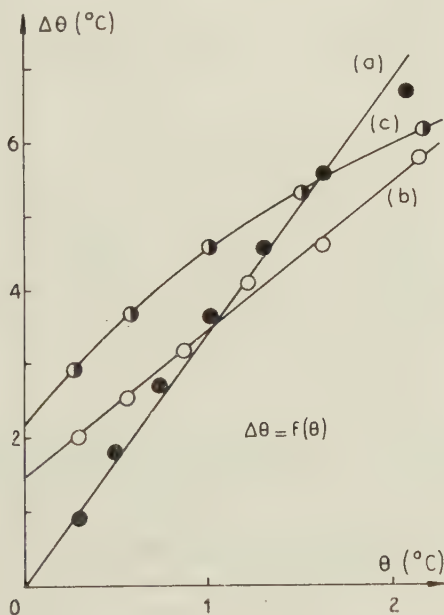


Figure (25)

Les courbes correspondant à la fixation d'une molécule d'oxyde de carbone sur deux atomes de nickel ou à la fixation mixte ne passent pas par l'origine (figures 25b et 25c).

Elles impliquent une différence de température $\Delta\theta$ différente de zéro lorsque la vitesse de réaction, mesurée par θ est nulle, ce qui est inadmissible. De tels modes de fixation sont donc à rejeter.

Seule la réaction qui suppose l'oxyde de carbone fixé sur un seul atome de nickel est en accord avec les mesures.

Il est alors possible, connaissant la chaleur d'adsorption de l'hydrogène, d'évaluer la chaleur de désorption de l'oxyde de carbone dans ce mode d'adsorption.

La figure 21 donne une valeur de 43 Kcal/mole pour l'enthalpie ΔH de la réaction



En prenant 20 Kcal/mole pour valeur de la chaleur d'adsorption de l'hydrogène nous avons :

$$\begin{aligned} Q_{\text{des CO}} &= 1/2 (\Delta H + Q_{\text{ads H}_2}) \\ &= 1/2 (43 + 20) = 31,5 \text{ Kcal/mole} \end{aligned}$$

Cette valeur est voisine de la chaleur d'adsorption de l'oxyde de carbone sur film de nickel, trouvée par EEECK (22) (35 Kcal/mole).

On peut donc conclure que le mode d'adsorption le plus stable de l'oxyde de carbone, responsable de l'empoisonnement du nickel, est celui où chaque molécule d'oxyde de carbone occupe un site actif. Si un mode d'adsorption différent existe, il a lieu sur des sites non actifs du point de vue catalytique.

La condition géométrique d'adaptation de l'adsorbat à l'adsorbant, proposée par BALANDIN (51), implique que les seuls sites actifs dans la réaction d'hydrogénation du benzène se trouvent sur la face (III) du nickel. Nos résultats s'appliquent donc à l'adsorption de l'oxyde de carbone sur cette face. Toutefois, ils recoupent les résultats particuliers de SELWOOD et DEN BESTEN obtenus par mesure magnétique sur des catalyseurs du même type que les nôtres.

La méthode utilisée, montre, en outre, qu'une correction, qui peut être importante, est nécessaire pour obtenir la température vraie d'une réaction de catalyse exothermique à partir de la mesure de température du catalyseur par une sonde thermométrique. Les mesures non corrigées conduisent à des valeurs erronées de l'activité du catalyseur et de l'énergie d'activation de la réaction.

CONCLUSION

Le travail que nous avons entrepris était primitivement destiné à mettre en évidence les effets d'empoisonnement de catalyseurs par voie chimique et à étudier les méthodes de régénération.

L'expérience montre que deux modes d'empoisonnement, l'un par l'oxygène, l'autre par l'oxyde de carbone sont fondamentalement différents.

L'oxygène n'est pas un poison au sens classique du terme. Sa chimisorption en effet est immédiatement suivie d'une oxydation superficielle ou profonde du métal.

L'étude de la régénération indique que du nickel superficiellement recouvert d'oxyde peut être réduit rapidement à basse température (50°) soit par de l'hydrogène, soit par le mélange réactionnel hydrogène-benzène.

De même la réduction d'un catalyseur fortement oxydé est rapide à basse température (100 à 150 °C), elle est autoaccélérée, mais reste incomplète. D'une manière analogue, le nickel sans support, fortement oxydé mais conservant des germes de métal, ne peut pas être réduit complètement à une température à laquelle la germination naturelle est nulle.

Ces différentes constatations nous ont conduit à étudier la préparation de catalyseurs par voie thermique en utilisant la germination artificielle ou en modifiant la vitesse de germination naturelle.

La germination artificielle permettant une réduction totale à basse température semble expérimentalement très difficile. Toutefois, la température de préparation du catalyseur n'est pas le seul facteur qui modifie, au cours de la réduction, la texture du solide initial. En effet, la réduction à 350 °C, d'un coprécipité deshydraté à 250 °C, indique que le degré de dispersion peut être augmenté de manière importante en favorisant la formation des germes de métal. Ce point est particulièrement intéressant et pourrait être utilisé pour augmenter par germination artificielle, la vitesse naturelle de germination et par là, obtenir des catalyseurs sur support ayant une grande surface active.

L'empoisonnement par l'oxyde de carbone est irréversible à des températures comprises entre 50 et 100 °C. En effet, l'activité d'un catalyseur empoisonné par ce gaz n'est pas amélioré par un balayage prolongé d'argon U.

La littérature indique qu'à une température plus élevée, l'oxyde de carbone peut être éliminé du nickel, mais avec formation partielle de carbure de nickel et de gaz carbonique.

Par contre, nous avons constaté que ce catalyseur est totalement régénéré à 90 °C par un courant d'hydrogène pur ou par passage du mélange réactionnel hydrogène-benzène.

Une méthode d'analyse thermique différentielle utilisant l'exothermicité de la réaction d'hydrogénation du benzène a montré qu'entre 70 et 90 °C, ces deux modes de régénération conduisent dans la phase adsorbée à un équilibre fonction de la température.

La comparaison des courbes d'équilibre, obtenues par l'un ou l'autre de ces modes conduit aux résultats suivants :

L'oxyde de carbone s'adsorbe sur un seul site de la face (111) du nickel.

La chaleur de désorption de l'oxyde de carbone sur cette face est de 31,5 Kcal/mole pour un recouvrement global voisin de 1.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. VALENSI, Théorie quantitative de l'oxydation des métaux dans, *l'oxydation des métaux*, J. BENARD, Gauthier-Villars, Paris, 1962, T. I, p. 216.
- (2) K. HAUFFE, *oxydation von Metallen und Metallegierung*, Springer Verlag, Berlin, Gottingen, Heidelberg, 1956.
- (3) P.W.M. JACOBS, F.C. TOMPKINS, Classification and theory of solid reaction, dans *Chemistry of the solid state*, W.E. GARNIER éd., Butterworths Scientific Publication, Londres, 1955, p. 184.
- (4) B. DELMON, *Rev. Inst. Fr. Pétrole Ann. Combust. Liquides*, 1961, 16, 425, 433, 563, 1477 ; 1962, 17, 243 ; 1963, 18, 471, 541, 720, 20, 615, 804, 938 ; 1968, 23, 937, 1073.
- (5) W.J. DUNNING, General and Theoretical Introduction dans *Nucleation*, A.C. ZETTLEMOYER ed. Marcel Dekker Inc., New York, 1969, p. 1 à 61.
- (6) A.F. BENTON et P.H. EMMET, *J. amer. chem. Soc.*, 1924, 46, 2728.
- (7) J. BANDROWSKI, C.R. BICKLING, K.H. YANG et O.A. HOUGEN, *Cham. Engn. Sci.* 1962, 17, 379.
- (8) B. DELMON, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 590.
- (9) H. CHARCOSSET, R. FRETY, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE, Etude topocinétique de la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène dans *Reactivity of solids*, J.W. MITCHELL, R.C. DE VRIES, R.W. ROBERTS et P. CANNON ed., John Wiley and Sons, 1969, p. 171 à 179.
- (10) G. PARRAVANO, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, 74, 1194.
- (11) W. VERHOEVEN et B. DELMON, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, 262, Série C, 33.
- (12) A. SOLDAT, R. FRETY, H. CHARCOSSET et Y. TRAMBOUZE, Communication à l'Assemblée annuelle de la Société Chimique de France, 1970.
- (13) Y. IIDA et K. SHIMADA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1960, 33, n°8.
- (14) P. BARRET, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, 269, Série C, 73.
- (15) P. BRACCONI et L.C. DUFOUR, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, 270, Série C, 1152.
- (16) Y. IIDA et K. SHIMADA, *BULL. Chem. Soc. Jap.*, 1960, 33, n°9, 1194.

- (17) J.J.B. VAN EIJK VAN VOORTHUIJSEN et P. FRANZEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1951, 70, 793.
- (18) P.W. SELWOOD, *Adsorption and collective paramagnétisme*, Academic Press New York, Londres, 1962.
- (19) P.W. SELWOOD, STEPHEN ADLER et T.P. PHILLIPS, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, 77, 1462.
- (20) G.A. MARTIN, Conférence devant la Société de Chim. Phys. 13 mai 1970.
- (21) G.A. MARTIN, Thèse, Lyon, 1966.
- (22) O.BEECK, *Adv. Catalysis*, 1950, 2, 151.
- (23) F. HAYES, Ph. D. Thesis, Liverpool University, 1962.
- (24) O.D. GONZALES et G. PARRAVANO, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, 78, 4533.
- (25) J.J. CHESSIK, YUNG-FANG YU et A.C. ZETTLEMOYER, *Second intern. congrès of surface activity*, Butterworths, Londres, 1957, T. II, 269.
- (26) C. KEMBALL, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A 217, 376.
- (27) L. D'OR et A. ORZECOWSKI, *J. Chim. phys.*, 1954, 51 ; 467.
- (28) J.E. GERMAIN, M. OSTYN et J.P. BEAUSILS, *J. Chim. phys.*, 1964, 61, 686.
- (29) H. CHARCOSSET, D. BARTHOMEUF, R. NICCLOVA, A. REVILLON, L. TOURNAYAN et Y. TRAMBOUZE, *Full. Soc. Chim.*, 1967, 4555.
- (30) G.M. SCHWAB et E. SCHWAB - *J. amer. chem. Soc.*, 1949, 71, 1806.
- (31) J. FAHRENFORT, L. L. VAN REYEN et W.M.H. SACHTLER, *The mechanism of heterogeneous catalysis*, J.M. DE BOER ed., Elsevier publishing compagny, Amsterdam 1960, 23.
- (32) Y. BARBAUX, B. ROGER, J.P. BEAUFILS et J.E. GERMAAN, *J. Chim. phys.*, 1970, 67, 1035.
- (33) E.S. STONER, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 1936, S.A, 235, 165.
- (34) C. KITTEL, *Phys. Rev.*, 1946, 70, 965.
- (35) S.S. BHATNAGAR, A. CAMERON, E.H. HARBARD, P.L. KAPUR *J. chem. Soc.*, 1939, 1423.
- (36) G. FOEX, A. BRUNET, *C.R. Acad. Sci.*, 1927, 184, 443.
- (37) L. NEEL, *Ann. geophys.*, 1949, 5, 99.
- (38) P.M. GUNDRY et F.C. TOMPKINS, *Trans Faraday, Soc.*, 1956, 52, 1609, et 1957, 53, 218.

- (39) M. Mc D. BAKER et E.K. RIDEAL, *Trans. Faraday, Soc.*, 1955, 51, 1597.
- (40) .O BEECK, A.E. SMITH et A. WHEELER, *Proc. Roy. Soc.*, 1940, A277, 62.
- (41) R.P. EISCHEMS, S.A. FRANCIS et W.A. PLISKIN, *J. phys. Chem.*, 1956, 60, 194.
- (42) M.S. TAYLOR et P.V. McKINNEY, *J. amer. chem. Soc.*, 1931, 53, 3604.
- (43) G.BLYHOLDER, 3^e Congrès International de catalyse, Amsterdam, 1964.
- (44) R.P. EISCHEMS, *Science*, 1964, 146, 486.
- (45) R.L. PARK et H.E. FARNSWORTH, *J. chem. Phys.*, 1964, 40, 2354.
- (46) R.L. PARK et H.E. FARNSWORTH, *J. chem. Phys.*, 1965, 43, 2351.
- (47) J.T. YATES et C.W. GARLAND, *J. phys. Chem.*, 1961, 65, 617.
- (48) J.H. DE BOER dans *The mechanism of heterogeneous catalysis*, J.H. DE BOER ed., Elsevier Publishing Compagny, Amsterdam (1960).
- (49) P. TETENYI, L. BABERNICS, L. GUCZI et K. SCHATER, 3^e Congrès International de Catalyse, Amsterdam 1964.
- (50) F. BROCKER et G. WEDLER, *Discuss. Faraday, Soc.*, 1966, 41, 87.
- (51) BALANDIN et BRUSSOV, *Z. phys. Chem.*, 1946, B 34, 96.
- (52) R.P. EISCHEMS dans *The surface chemistry of metals and semi-conductors*, H.C. GATOS ed. John WILEY et SONS, New York, London 1960, 421.

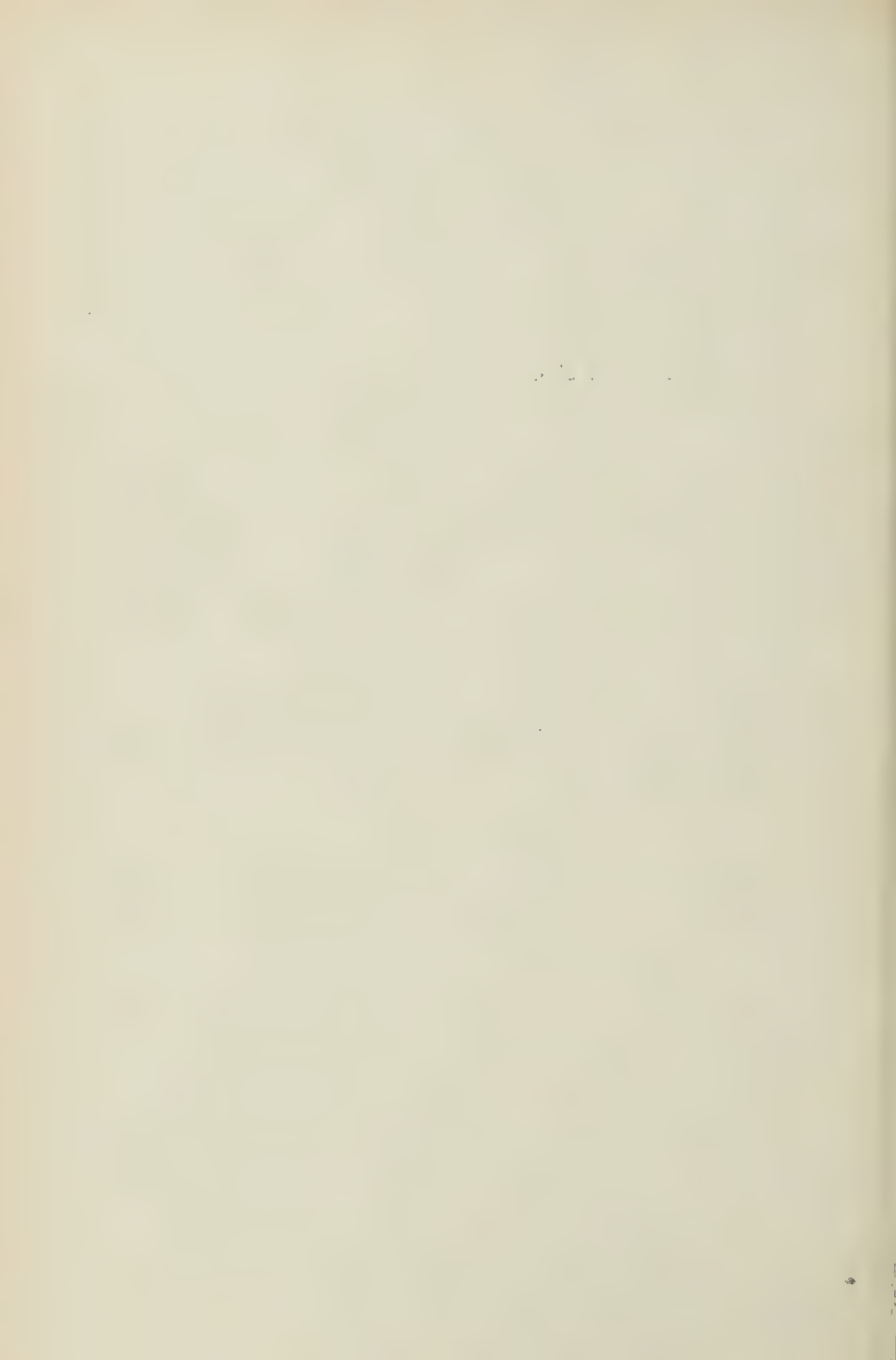


TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1^{re} Partie

PHENOMENES DE GERMINATION

I — GENERALITES

Les réactions en milieu dispersé
Réduction de l'oxyde de nickel

II — PREPARATION D'UN CATALYSEUR — STABILITE

III — ETUDE EXPERIMENTALE DE LA GERMINATION

1) Activité Catalytique

- A) *Réduction du coprécipité*
- B) *Dispositif expérimental*
- C) *Principe de la mesure*
- D) *Action de faibles quantités d'oxygène*
- E) *Nickel fortement oxydé*

2) Mesure de surfaces

- A) *Principe de la mesure*
- B) *Catalyseurs fortement oxydés*
- C) *Influence de l'eau d'hydratation et de constitution du coprécipité*
- D) *Germination par l'acide formique*
- E) *Stabilité du nickel réduit*
Chimisorption simultanée de l'oxygène et de l'hydrogène

3) Thermogravimétrie

- A) *Principe de la mesure*
- B) *Catalyseurs fortement oxydés*
- C) *Conclusions*

4) Susceptibilité magnétique

A) Propriétés magnétiques du nickel divisé

a) Propriétés dans un champ continu

b) Susceptibilité magnétique dans un champ alternatif

B) Principe des mesures

C) Résultats

a) Stabilité de l'hydroxyde et de l'oxyde de nickel sur support

b) Catalyseur sans support

c) Régénération de nickel dispersé fortement oxydé

IV — CONCLUSION SUR LES PHENOMENES DE GERMINATION

2° Partie

EMPOISONNEMENT DU NICKEL PAR L'OXYDE DE CARBONE

I — INTRODUCTION

A) Position du problème

B) Mise en évidence des modes d'empoisonnement par l'oxygène et l'oxyde de carbone

II — PRINCIPE DE LA MESURE

A) Relation entre la vitesse de réaction v et l'écart thermique θ

B) Stabilité de régime du réacteur

C) Régénération d'un catalyseur empoisonné

III — RESULTATS

A) Régénération par l'hydrogène

B) Régénération par la réaction d'hydrogénation du benzène

IV — ANALYSE DES RESULTATS — CONCLUSION

CONCLUSION

Nom de l'Etudiant : ALAIS Jean-Pierre

Nature de la thèse : DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 2 avril 1971

*Le Président du Conseil de l'Université
de Nancy I,*

J.R. HELLUY

